Серія диссертацій, допущенныхъ къ защитѣ въ Императорской Военно-Медицинской Академіи въ 1888—89 учебн. году.

Voskresenski (V.) Determination of fusel oil in brandy [in Russian], 8vo. 1889

9

СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ

Fusel

ОПРЕДѢЛЕНІЯ СИВУШНАГО МАСЛА ВЪ ВОДКѢ

и

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ СОДЕРЖАНІЕ ЭТОЙ ПРИМѢСИ ВЪ ВОДКАХЪ,

ПРОДАВАЕМЫХЪ ВЪ С.-ПЕТЕРБУРГѢ.

ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ ДОКТОРА МЕДИЦИНЫ

Василія Воскресенскаго.

Изъ гигіенической лабораторіи Николаевскаго военнаго госпиталя.

Цензорами диссертаціи по порученію Конференціи Академіи были: профессоры А. П. Доброславинъ, Н. В. Соколовъ и приватъ-доцентъ А. И. Судаковъ.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ

Типографія **Н. А. Лебедева**, Невскій просп., д. № 8.

1889.

Серія диссертацій, допущенныхъ къ защитѣ въ Императорской Военно-Медицинской Академіи въ 1888—89 учебн. году.

№ 39.

СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ

ОПРЕДѢЛЕНІЯ СИВУШНАГО МАСЛА ВЪ ВОДКѢ

и

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ СОДЕРЖАНІЕ ЭТОЙ ПРИМѢСИ ВЪ ВОДКАХЪ,

ПРОДАВАЕМЫХЪ ВЪ С.-ПЕТЕРБУРГѢ.

ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ ДОКТОРА МЕДИЦИНЫ

Василія Воскресенскаго.

Изъ гигіенической лабораторіи Николаевскаго военнаго госпиталя.

25 NOV 92
LIBRARY

Цензорами диссертаціи по порученію Конференціи Академіи были: профессоры А. П. Доброславинъ, Н. В. Соколовъ и приватъ-доцентъ А. И. Судаковъ.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Типографія **Н. А. Лебедева**, Невскій просп., д. № 8.

1889.

рода обществъ особенно удачные результаты достигнуты были обществами, организованными въ Швеціи и Норвегіи. Эти страны, считавшіяся еще въ недавнее время классическими примѣрами небывалаго распространенія пьянства и его послѣдствій, въ настоящее время, благодаря дѣятельности этихъ обществъ, представляютъ примѣры какъ разъ явленія противуположнаго Такой блестящій результатъ въ борьбѣ противъ пьянства достигнутъ настойчивымъ проведеніемъ системы, извѣстной подъ именемъ *Готенборгской* системы. Имѣя въ своемъ основаніи не выгоду, а благо рабочихъ классовъ, система эта преслѣдуетъ три слѣдующія цѣли: а) правильную организацію продажи спиртныхъ напитковъ, сосредоточивая ее въ рукахъ лицъ съ хорошими нравственными качествами; б) стремленіе отъучить народъ отъ крѣпкихъ напитковъ и дать ему взамѣнъ другой, здоровый и дешевый напитокъ лишь съ слабымъ содержаніемъ спирта; в) обращеніе въ продажѣ спиртныхъ напитковъ по возможности свободныхъ отъ содержащихся въ нихъ примѣсей сивушнаго масла.

Правильность взглядовъ, положенныхъ въ одно изъ самыхъ существенныхъ основаній Готенборгской системы, именно того, чтобы потребляемая водка не содержала въ себѣ примѣсей сивушнаго масла, вполнѣ подтверждается многочисленными изслѣдованіями ученыхъ, доказавшими специфическое значеніе этихъ примѣсей. Если во взглядахъ ученыхъ на размѣры вреднаго дѣйствія составныхъ частей водки существуютъ разногласія, то они объясняются тѣмъ, что изслѣдованія по этому вопросу были въ нѣкоторыхъ случаяхъ производимы на собакахъ и отсюда переносились на человѣка. Между тѣмъ животныя, какъ это видно изъ изслѣдованій различныхъ авторовъ [1]), въ особенности собаки и кролики, далеко не такъ относятся къ дѣйствію оглушающихъ веществъ, какъ человѣкъ. Животныя эти, напр. къ морфію и атропину гораздо менѣе чувствительны, чѣмъ человѣкъ. Къ этому-же классу оглушающихъ веществъ, повидимому, принадлежитъ этиловый спиртъ и встрѣчающіяся въ водкѣ примѣси. Поэтому можно утверждать, что переносить съ животныхъ результаты полученныхъ на нихъ опытовъ съ дѣйствіемъ алкоголя по меньшей мѣрѣ неудобно, если вовсе нельзя.

---

[1]) Centralblatt für oeffentl. Gesundheitspflege, 1882 г.

На вредное вліяніе примѣсей къ водкѣ указалъ еще Пельтанъ въ 1825 году [1]). На основаніи своихъ опытовъ надъ животными, этотъ ученый утверждаетъ, что вредныя послѣдствія употребленія обыкновенной водки должны быть сведены на содержаніе въ ней сивухи. Къ такимъ-же результатамъ пришелъ Фюрстъ, производившій въ 1848 году опыты на кроликахъ. Напротивъ, въ Швеціи Дальстремъ [2]) давалъ собакамъ въ теченіи 6—7 дней ежедневно сивушное масло отъ 4-хъ капель и восходя до 120 капель безъ особенныхъ замѣтныхъ вредныхъ послѣдствій. Къ такимъ-же результатамъ пришелъ и Штернбергъ [3]), дававшій кроликамъ растворы этиловаго и амиловаго спирта въ водѣ. На основаніи своихъ изслѣдованій Штернбергъ замѣчаетъ, что прибавка до 4% амиловаго спирта къ этиловому не удлиняетъ у кролика процесса опьяненія, развившагося подъ вліяніемъ употребленія этиловаго спирта.

На человѣкѣ экспериментировалъ впервые Магнусъ Гуссъ [4]). Онъ нашелъ, что употребленіе отъ 6 до 12 сентиграммъ (отъ 1 до 2 гранъ) сивушнаго масла вызываетъ тошноту, чувство сухости въ глоткѣ, неясность зрѣнія. Увеличеніе дозы до 18—24 сентиграммъ (отъ 3 до 4 гранъ) вызываетъ, кромѣ предшествовавшихъ припадковъ: жженіе въ груди и области желудка, рвоту, колики и, наконецъ, поносъ. Тотъ-же авторъ замѣтилъ, что люди, у которыхъ, вслѣдствіе излишняго употребленія водки, развивались вышеописанные признаки, связанные съ припадками дрожанія, слабости, безпокойства и проч.—получали облегченіе отъ небольшихъ дозъ сивушнаго масла. Магнусъ Гуссъ этимъ явленіемъ объясняетъ тотъ фактъ, что привычные пьяницы предпочитаютъ неочищенную, дурно пахнущую водку водкѣ хорошо очищенной, такъ какъ первая лучше избавляетъ ихъ отъ названныхъ непріятныхъ послѣдствій.

Изслѣдованія Дюжарденъ-Боментца и Одиже [5]), сдѣланныя съ цѣлію опредѣлить отравляющую силу алкоголей, входящихъ въ составъ сивушнаго масла, показали, что при разсчетѣ яда на 1 кило-

---

[1]) C. ibid. стр. 150.

[2]) C. ibid.

[3]) C. ibid.

[4]) C. ibid.

[5]) Recherches experiment. sur la puissance toxique des alcools. Paris, 1879.

граммъ вѣса тѣла животнаго средней отравляющей дозой, т. е. такой, которая убиваетъ въ теченіи 24—36 часовъ (при одномъ пріемѣ) будетъ для

Этиловаго алкоголя	въ чистомъ видѣ .	8,00	грм.
» »	» растворѣ . .	7,75	»
Пропиловаго »	» чистомъ видѣ .	2,90	»
» »	» растворѣ . .	3,75	»
Бутиловаго »	» чистомъ видѣ .	2,00	»
» »	» растворѣ . .	1,85	»
Амиловаго »	» чистомъ видѣ .	1,70	»
» »	» растворѣ . .	1,50—1,60	»

Опыты надъ хроническимъ отравленіемъ животныхъ разными алкоголями привели, въ общемъ, къ такимъ-же результатамъ [1]).

По мнѣнію Рабюто [2]), амиловый алкоголь дѣйствуетъ въ 15 разъ сильнѣе пропиловаго и въ 30 разъ сильнѣе этиловаго.

Брокгаузъ [3]) произвелъ опыты съ 6 веществами, составляющими собою продуктъ загрязненія картофельной водки: альдегидомъ, паральдегидомъ, ацеталемъ, пропиловымъ алкоголемъ, изобутиловымъ алкоголемъ и амиловымъ алкоголемъ. Названныя вещества авторъ принималъ или утромъ на-тощахъ съ водою, или послѣ обѣда, или вечеромъ—съ виномъ, или хорошимъ старымъ коньякомъ. Альдегидъ дѣйствуетъ сильно возбуждающимъ образомъ на слизистую оболочку первыхъ путей и затѣмъ во второй линіи на нервную систему. Явленія быстро проходятъ. Легкое опьяняющее дѣйствіе молодого вина, по мнѣнію автора, должно быть приписано вліянію альдегида. Дѣйствіе паральдегида и ацеталя довольно сходно, но не такъ скоропреходяще. Послѣдствія употребленія названныхъ веществъ состояли въ жженіи въ глоткѣ, въ жарѣ головы и боли во лбу, въ чувствѣ задушенія, въ наклонности къ рвотѣ. Всѣ эти явленія увеличивались съ увеличеніемъ содержанія названныхъ веществъ. Въ числѣ алкоголей, входя-

---

[1]) Recherches experiment. sur l'alcoolisme chronique. Paris, 1884.

[2]) Congrès intern. pour l'étude d. quest. relat. à l'alcoolisme à Paris 1878. Paris, 1879.

[3]) Studien am Menschen über Giftigkeit der Verunreinigung des Kartoffelbrantweins von Brockhaus. (Centralblatt für oeffentl. Gesundheitspflege, 1882).

щихъ въ составъ сивушнаго масла — амиловый спиртъ оказывалъ вліяніе, какъ сильно дѣйствующій ядъ. Во всякомъ случаѣ, продолжаетъ вышеназванный авторъ, твердо стоитъ фактъ, что загрязняющія картофельную водку вещества на человѣческій организмъ дѣйствуютъ несравненно сильнѣе, нежели этиловый спиртъ. Дѣйствіе будетъ тѣмъ сильнѣе, чѣмъ больше находится въ растворѣ названныхъ веществъ. На основаніи своихъ опытовъ, авторъ приходитъ къ заключенію, что явленія алкоголизма быстрѣе всего и интенсивнѣе всего могутъ быть вызваны употребленіемъ дурного качества водки, и что загрязняющія вещества послѣдней играютъ при этомъ существенную роль. Растворы хорошаго качества этиловаго спирта, именно какой находится въ пивѣ, винѣ и хорошихъ сортахъ водки, даже принимаемые въ избыткѣ, гораздо долѣе не оказываютъ своего вреднаго вліянія на развитіе алкоголизма и при томъ, если и вызываютъ этотъ послѣдній, то только при условіи концентрированныхъ растворовъ. Вслѣдствіе этого, авторъ предлагаетъ: а) продажу нечистыхъ водокъ воспретить; б) существующіе способы очистки водки признать недѣйствительными и далѣе, такъ какъ самый чистый этиловый спиртъ не можетъ быть при этомъ индифферентно дѣйствующимъ, то необходимо бороться противъ употребленія водки, какъ вкусоваго средства.

Такимъ образомъ, изъ изслѣдованій ученыхъ, какъ выше перечисленныхъ, такъ и другихъ, твердо устанавливается фактъ, что сивушное масло, помимо своего прямого крайне вреднаго дѣйствія на организмъ вообще и на нервную систему въ особенности, создаетъ еще и тѣ послѣдствія состоянія, извѣстнаго у насъ подъ именемъ похмѣлья, которыя служатъ позывомъ къ новому употребленію алкоголя, а отсюда и причиной къ увеличенію самаго пьянства. Взгляды эти и возможность борьбы противъ пьянства путемъ надзора за чистотою химическаго состава продаваемой водки настолько проникли въ сознаніе людей науки и общества, что въ 1884 году профессора Цюрихскаго университета Люнге, Мейеръ и Шульце [1]) вошли въ Швейцарскій Союзный Совѣтъ съ докладомъ о необходимости правильно организованнаго надзора за чистотой продаваемыхъ водокъ и

[1]) Repertorium der analyt. Chemie, 1886.

полномъ устраненіи изъ нихъ примѣсей сивушнаго масла. Предложеніе это имѣло тѣмъ больше основаній, что какъ разъ въ это-же время въ наукѣ начали появляться способы точнаго количественнаго опредѣленія самыхъ незначительныхъ примѣсей сивушнаго масла въ водкѣ, что въ дѣлѣ борьбы противъ пьянства, въ виду всего вышеизложеннаго, должно считаться весьма большимъ прогрессомъ, такъ какъ прежде употреблявшіеся способы не давали яснаго представленія о содержаніи въ водкѣ сивушнаго масла [1]). Эти способы были предложены докторами Резе и Траубе. Способы Резе и Траубе, благодаря точности получаемыхъ при посредствѣ ихъ результатовъ и — что самое главное — крайней несложности примѣненія ихъ на практикѣ, были испробованы въ массѣ случаевъ и со стороны многихъ изслѣдователей получили надлежащую аппробацію. Въ Германіи они были испробованы, главнымъ образомъ, Штутцеромъ и Рейтмеромъ, а въ послѣднее время въ Reichs Gesundheits Amt'ѣ профессоромъ Зеллемъ произведены при помощи этихъ способовъ обширныя изслѣдованія продаваемыхъ въ Германіи водокъ. Результаты всѣхъ этихъ изслѣдованій показываютъ, что громадное большинство водокъ, продаваемыхъ въ Германіи, хотя и незначительно, загрязнено сивушнымъ масломъ.

Въ Россіи, какъ извѣстно, самымъ употребительнымъ спиртнымъ напиткомъ служитъ водка. Приготовляется она изъ хлѣба, картофеля и свеклосахарной патоки, при чемъ, при добываніи водки два послѣднія вещества вмѣстѣ съ этиловымъ спиртомъ даютъ большія количества и сивушнаго масла. Въ тоже время очистка спирта поставлена у насъ крайне слабо, между тѣмъ какъ количество водки, приготовляемой изъ картофеля и патоки увеличивается съ каждымъ годомъ. Слѣдующія данныя, заимствованныя мною изъ статьи г. Янжула, напечатанной въ прошедшемъ году въ «Вѣстникѣ Европы», показываютъ въ какихъ количествахъ возрастаетъ производство водки и картофеля.

«Въ 1875—76 годахъ, говоритъ г Янжулъ, у насъ перекуривалось въ спиртъ хлѣба 56 милліоновъ пудовъ, картофеля 31 милліонъ и патоки $1^1/_3$ милліона пудовъ, а черезъ десять лѣтъ, за

[1]) См. приложеніе.

1885—86 годъ, хлѣба перекуривалось 44 милліона, картофеля уже 80 милліоновъ пудовъ и патоки безъ малаго 5 милліоновъ пудовъ». Нѣтъ сомнѣнія, конечно, что съ возрастаніемъ производства картофельнаго спирта въ Россіи и отсутствія правильно организованнаго надзора за очисткою этого спирта, вообще должно возрасти и количество водки болѣе или менѣе богатой примѣсью сивушнаго масла и вмѣстѣ съ этимъ, какъ результатъ потребленія такой водки, болѣзнь, называемая пьянствомъ, ни въ какомъ случаѣ не можетъ ослабѣть, а скорѣе должна обостриться.

Въ виду всѣхъ этихъ соображеній приватъ-доцентомъ Александромъ Ивановичемъ Судаковымъ было предложено мнѣ заняться: 1) изслѣдованіемъ степени точности вышепоименованныхъ методовъ опредѣленія сивушнаго масла въ водкѣ; 2) примѣненіемъ ихъ къ опредѣленію количества примѣси сивушнаго масла въ водкахъ, продаваемыхъ въ С.-Петербургѣ. Задача эта и составляетъ цѣль настоящей работы, произведенной мною въ завѣдуемой приватъ-доцентомъ Судаковымъ Гигіенической Лабораторіи Николаевскаго Военнаго Госпиталя.

Химическія свѣдѣнія объ этиловомъ спиртѣ.

Водка [1]), растворъ этиловаго спирта (алкоголя), извѣстна была арабамъ среднихъ вѣковъ. О ней говоритъ Альбуказисъ и затѣмъ она упоминается учеными Европы около 1300 года, когда Арманъ де Вильнефъ, профессоръ факультета въ Монпелье, скорѣе медикъ, чѣмъ химикъ, тщательно описалъ винный спиртъ. Базиль Валентинъ въ XVI вѣкѣ описалъ этерификацію спирта, но только изслѣдованіямъ Соссюра, Тэнара, въ особенности Дюма и Булэ, наука обязана свѣдѣніями о наиболѣе характерныхъ свойствахъ виннаго и другихъ алкоголей.

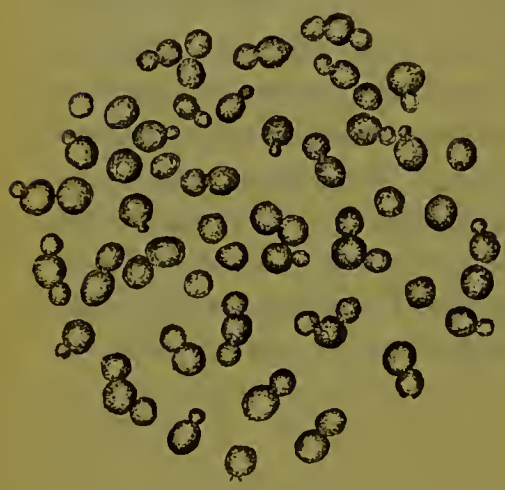
Приготовленіе спирта [2]). Хотя въ настоящее время точно доказано, что алкоголь въ незначительномъ количествѣ содержится

---

[1]) *Armand Gautier*. Cours de chemie. T. II, 1887.
[2]) Cit. ibid.

въ нѣкоторыхъ плодахъ (яблоки, груши и проч.), или въ чистомъ видѣ, или въ видѣ эфира; во всякомъ случаѣ, однакожъ, громадная масса потребляемаго алкоголя производится путемъ дестилляціи подвергшихся броженію сахаристыхъ жидкостей. Это броженіе обусловливается дѣйствіемъ на сахаристыя жидкости фермента — специфическаго микроорганизма (Sacharomyces cerevisiæ), который, какъ показываетъ рисунокъ № 1, представляетъ собою круглыя, или оваль-

Рис. 1.



Дрожжи нижняго броженія.
(Увелич. въ 550 разъ).

Дрожжи верхняго броженія.
(Увелич. въ 550 разъ).

ныя клѣтки съ діаметромъ 8—9 μ, встрѣчается изолированно (а), или въ видѣ вѣтвящихся клѣтокъ (б). Онъ обладаетъ таинственнымъ свойствомъ превращать нѣкоторые виды сахара въ угольную кислоту и алкоголь, при чемъ эта реакція можетъ быть выражена слѣдующимъ уравненіемъ:

$$C^6H^{12}O^6 = 2C^2H^6O + 2CO^2$$

глюкоза алкоголь угольная кислота

Алкоголь такимъ образомъ въ сахаристыхъ растворахъ, подвергшихся броженію, подъ вліяніемъ фермента, мало-по-малу замѣщаетъ сахаръ, при чемъ, въ то же время, какъ совершается это явленіе, угольная кислота освобождается сначала въ большихъ количествахъ, а потомъ болѣе медленно. По окончаніи броженія достаточно такого рода жидкость, въ которой происходило броженіе, подвергнуть дестил-

ляціи, чтобы получить алкоголь, смѣшанный съ большимъ или меньшимъ количествомъ воды.

Въ броженіи сахаристыхъ веществъ, кромѣ S. cerevisiæ, повидимому, принимаютъ участіе и нѣкоторые другіе разновидности этого грибка, которыхъ въ настоящее время насчитывается до 12-ти видовъ. Изъ нихъ замѣчательны: Sacharomyces minor, S. ellipsoides, S. pastorianus, S. exiguus, S. conglomeratus. Дрожжи, состоящіе изъ этихъ микроорганизмовъ и, главнымъ образомъ, изъ Sacharomyces cerevisiæ, по химическому составу, представляются въ слѣдующемъ видѣ:

азотистыхъ веществъ	62,73%
целлюлозы	22,37 »
жира	2,10 »
минеральн. вещ.	5,80 »

Минеральныя вещества заключаютъ въ себѣ:

фосфорной кислоты	41,80%
калія	39,8 »
фосфорнокислой магнезіи	16,8 »
» извести	2,3 » [1]).

Сахаристыя вещества, служащія матеріаломъ для дѣйствія S. cerevisiæ, при превращеніи этихъ веществъ въ спиртъ и угольную кислоту, добываются въ настоящее время главнымъ образомъ изъ картофеля и сѣмянъ ржи, пшеницы, ячменя и проч. [2]). Химія обладаетъ нѣсколькими способами для превращенія заключающагося въ названныхъ веществахъ крахмала въ сахаръ, изъ котораго потомъ, при дѣйствіи вышеназванныхъ ферментовъ, развивается спиртъ; но въ практикѣ это достигается, въ особенности если дѣло идетъ о превращеніи картофельнаго крахмала въ сахаръ (который въ чистомъ видѣ тождественъ съ виноградным сахаромъ), или посредствомъ обработки крахмалистыхъ веществъ разведенными кислотами — преимущественно сѣрной, или посредствомъ процесса соложенія (посредствомъ діастаза). Послѣдній процессъ, чаще употребляемый, основанъ

---

[1]) *Dubief.* Manuel pratique de mikrobiologie. 1888.

[2]) *Sell.* Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte. Vierter Band. 1888.

на томъ, что солодъ — вещество приготовляемое изъ хлѣбныхъ сѣмянъ—обладаетъ свойствомъ превращать крахмалъ въ сахаръ именно путемъ присоединенія къ крахмалу нѣсколькихъ частицъ воды (процессъ гидратаціи). Такое превращеніе идетъ по слѣдующему уравненію:

$$\underset{\text{крахмалъ}}{C^6H^{10}O^5} + \underset{\text{вода}}{H^2O} = \underset{\text{глюкоза}}{C^6H^{12}O^6}$$

Употребляемый для этого процесса солодъ можетъ быть приготовленъ изъ всѣхъ сѣмянъ хлѣбныхъ растеній, но на практикѣ чаще употребляются сѣмена ячменя, вслѣдствіе того, что получаемый изъ нихъ солодъ обладаетъ наивысшей способностью превращать крахмалистыя вещества въ сахаръ. Самый процессъ приготовленія солода основанъ на томъ, что сѣмена во время проростанія развиваютъ въ себѣ вышеназванный ферментъ. Если теперь такія сѣмена (размоченныя въ водѣ и оставленныя на нѣкоторое время въ тепломъ мѣстѣ) подвергнуть быстрому высушиванію, то процессъ проростанія прекращается и ферментъ остается способнымъ къ дѣйствію на неопредѣленное время. Смѣшивая этотъ ферментъ — солодъ — съ крахмаломъ, послѣдній превращается въ сахаръ (мальтозу), причемъ кромѣ сахара на счетъ крахмала образуется еще около $2^0/_0$ декстрина. Для полнаго обсахариванія крахмала нужно брать солода приблизительно одну часть на десять частей; для картофеля обыкновенно берется отъ $4^1/_2$ до 6 частей солода на 150—180 ч. картофеля.

При приготовленіи спирта [1]) какъ изъ хлѣбныхъ сѣмянъ, такъ и изъ картофеля, эти вещества подвергаются дѣйствію солода предварительно превращенными въ тѣстообразную массу. Картофель, напр. въ томъ случаѣ, когда изъ него приготовляется спиртъ, долженъ быть сваренъ, размятъ и затѣмъ уже смѣшанъ съ солодомъ. Въ прежнее время процессъ соложенія и дальнѣйшее превращеніе сахара въ спиртъ, т. е. процессъ броженія, производились въ одномъ и томъ же сосудѣ; въ настоящее время оба эти процесса производятся въ различныхъ аппаратахъ. При соложеніи очень важную роль играетъ температура, при которой этотъ процессъ совершается. Высокая температура можетъ задержать, или совершенно прекратить

---

[1]) *Sell.* Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte. Vierter Band. 1888.

процессъ соложенія, низкая — наоборотъ не можетъ устранить, небезвредно дѣйствующихъ, постороннихъ грибовъ, что въ свою очередь можетъ быть причиной, что не весь крахмалъ перейдетъ въ сахаръ. Температура около 60° С., обыкновенно, считается наиболѣе благопріятной для процесса соложенія. Что касается времени, нужнаго для этого процесса, то оказывается, что уже въ 15—30 минутъ можетъ наступить полное превращеніе въ сахаръ, хотя въ прежнее время считалось нужнымъ для этого отъ 1 до 3 часовъ.

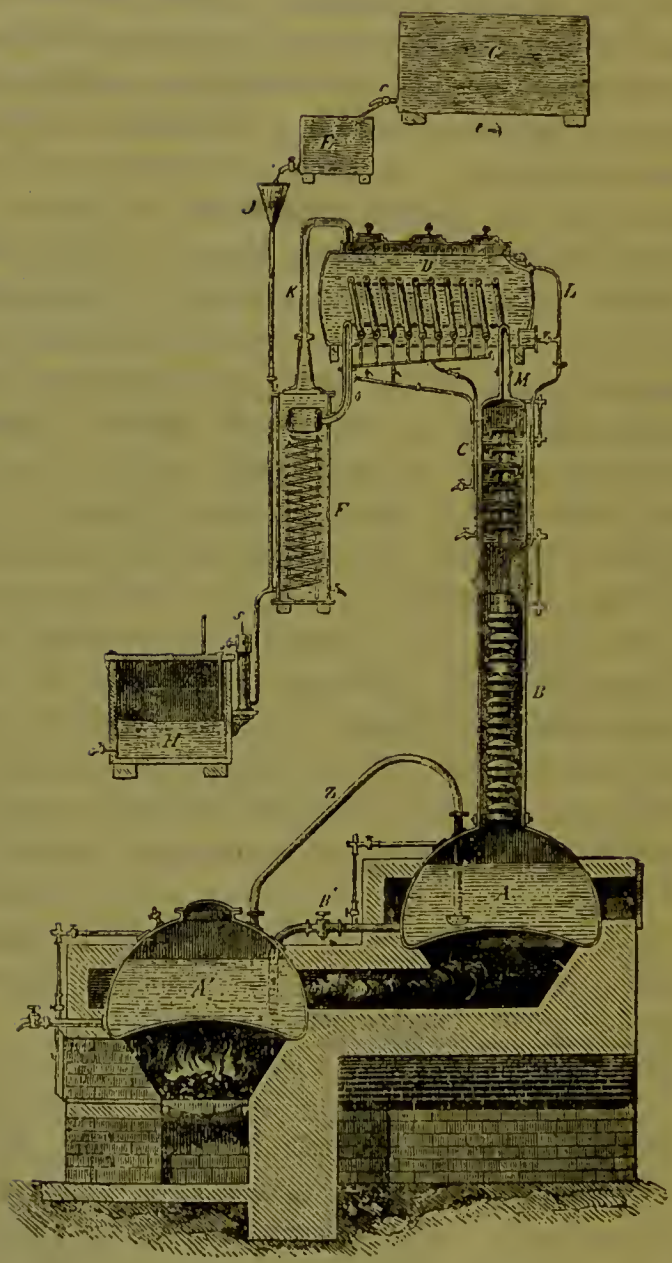
По окончаніи соложенія осахаренная масса по возможности тщательно смѣшивается съ дрожжами и переносится въ особенные сосуды, назначенные для броженія. Процессъ броженія также находится въ большой зависимости отъ температуры жидкости. Обыкновенно температура около 15° Ц. считается наивыгоднѣйшей. При нормальномъ теченіи послѣ 60—70 часовъ процессъ броженія можно считать оконченнымъ и теперь уже можно перейти къ отдѣленію содержащагося въ перебродившихъ жидкостяхъ этиловаго спирта. Въ прежнее время такое отдѣленіе производилось въ обыкновенныхъ несложныхъ дестилляціонныхъ аппаратахъ, дававшихъ въ дестиллатѣ спиртъ весьма невысокой крѣпости, такъ что приходилось повторять дестилляцію нѣсколько разъ для полученія спирта высшей концентраціи. Теперь этотъ способъ дестилляціи все болѣе и болѣе оставляется и замѣняется сложными ректификаціонными аппаратами, которые посредствомъ одного перегона даютъ почти совершенно безводный (95%) спиртъ. Изъ такихъ аппаратовъ въ практикѣ въ настоящее время употребляются аппараты: Писторіуса, Галля, Кристофа, Ильжеса, Шварца, Сименса, Саваля и другихъ.

Слѣдующій рисунокъ наиболѣе распространеннаго для цѣлей ректификаціи аппарата Саваля [1]) даетъ представленіе о современныхъ способахъ отдѣленія спирта отъ подвергшихся броженію сахаристыхъ жидкостей. Подлежащая перегонкѣ холодная смѣсь алкоголя съ водой вливается въ аппаратъ черезъ воронку *I*, представляющую собою наружную часть аппарата *EI*. Здѣсь жидкость окружаетъ собою помѣщающійся въ аппаратѣ змѣевикъ, назначенный для конденсаціи алкогольныхъ паровъ, охлаждаетъ ихъ и при этомъ сама нагрѣ-

---

[1]) *Armand Gautier*. Cours de chemie. T. II. 1882.

Рис. 2.



Ректификаціонный аппаратъ Саваля.

вается. Отсюда, т. е. изъ аппарата *EI*, жидкость проникаетъ въ верхнюю часть ректификатора *D*, достигаетъ до верхней части дестилляціоннаго столба *CB*, откуда она падаетъ каскадами въ ко-

тель *A*. Въ то время, какъ происходитъ эта операція, пары алкоголя и воды поднимаются изъ котла, подвергающагося непосредственному дѣйствію огня, и стремятся въ направленіи противуположномъ движенію жидкости въ дестилляціонномъ столбѣ. Благодаря особенностямъ устройства дестилляціоннаго столба, этотъ паръ пробивается черезъ падающую жидкость, нагрѣваетъ ее и въ то же время отдаетъ ей, вслѣдствіе конденсаціи, большую часть своей воды, между тѣмъ какъ болѣе летучій алкоголь нагрѣвается сильнѣе на счетъ теплоты, выдѣляемой подымъ паромъ, превратившимся въ жидкость. По мѣрѣ подниманія кверху, алкогольный паръ все болѣе концентрируется и конденсируется въ верхней части дестилляціоннаго столба, или, если это нужно, проходитъ въ змѣевикѣ ректификатора *D*, который отдѣляетъ остатки воды отъ алкоголя, или слабый спиртъ отъ концентрированнаго, отсылая первые, т. е. воду и слабый спиртъ, обратно въ котелъ. Алкоголь, обладающій уже высокою крѣпостью, окончательно конденсируется въ змѣевикѣ *F*, въ наружную часть котораго, какъ выше было показано, непосредственно вливается жидкость, подлежащая дестилляціи. Изъ этого послѣдняго змѣевика спиртъ собирается въ пріемникѣ *H*. Благодаря такому устройству аппарата Саваля, въ настоящее время дѣлается возможнымъ изъ растворовъ, содержащихъ въ себѣ отъ 3% до 10% алкоголя, посредствомъ единственной дестилляціи получить спиртъ отъ 96° до 97°.

При броженіи [1]) сахаристыхъ жидкостей, кромѣ этиловаго спирта, образуются еще и другіе высшіе алкоголи и сложные эфиры, отличающіеся своимъ запахомъ. Эти примѣси или содѣйствуютъ повышенію цѣнности развиваемаго при броженіи продукта, какъ это имѣетъ мѣсто при добываніи коньяка, рома и проч., или, наоборотъ, понижаютъ цѣнность получаемаго продукта, какъ это имѣетъ мѣсто при добываніи обыкновеннаго спирта, въ особенности спирта изъ картофеля. Составъ этихъ постороннихъ примѣсей, носящихъ названіе сивушнаго масла, по изслѣдованіямъ Рабюто, представляется довольно сложнымъ, а именно 1 литръ картофельнаго сивушнаго масла по Рабюто заключаетъ въ себѣ:

---

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte. Vierter Band. 1882.

Пропиловаго спирта	180	к. с.
Бутиловаго »	115	»
Амиловаго	335	»
Продуктовъ, имѣющихъ точку кипѣнія выше 132° Ц. и заключающихъ въ себѣ амиловый спиртъ	170	»
Воды	125	»
	925	к. с.

Количество постороннихъ примѣсей въ литрѣ коньяка, по изслѣдованіямъ Ордонно, представляется въ слѣдующемъ видѣ:

Альдегида	0,03	к. с.
Эфироуксусной кислоты	0,35	»
Ацетона	0,35	»
Пропиловаго спирта	0,40	»
Бутиловаго »	2,18	»
Амиловаго »	0,83	»

Изъ этихъ изслѣдованій, произведенныхъ въ лабораторіи Пастера, повидимому, можно заключить, что коньякъ характеризуется значительнымъ количествомъ бутиловаго алкоголя, который и обусловливаетъ его вкусъ и запахъ.

При обыкновенныхъ условіяхъ дестилляціи спирта, большая масса этихъ постороннихъ примѣсей переходитъ въ дестиллятъ, т. е. вмѣстѣ съ этиловымъ спиртомъ. При дестилляціи спирта въ сложныхъ аппаратахъ, дающихъ концентрированный спиртъ, постороннихъ примѣсей въ дестиллятѣ получается несравненно меньшее количество, почему этимъ аппаратамъ присвоено названіе ректификаторовъ, хотя нельзя отрицать, что и эти ректификаторы пропускаютъ извѣстную часть другихъ алкоголей. Для полученія абсолютно чистаго алкоголя нуженъ еще рядъ дополнительныхъ процессовъ. Названные выше профессора Цюрихскаго университета — Люнге, Мейеръ и Шульце, въ своемъ вышеуказанномъ докладѣ рекомендуютъ для полнаго очищенія спирта употреблять слѣдующіе способы:

1) обыкновенную дробную перегонку;

2) дробную перегонку въ пространствахъ съ уменьшеннымъ атмосфернымъ давленіемъ;

3) перегонку смѣси спирта съ древеснымъ углемъ (способъ въ настоящее время въ большинствѣ случаевъ употребляемый);

4) окисленіе спирта хромокислымъ кали, марганцовокислымъ кали (способъ не давшій положительныхъ результатовъ).

Кромѣ этихъ способовъ, Зелль описываетъ еще рядъ патентированныхъ въ послѣднее время въ Германіи пріемовъ, практическое значеніе которыхъ однако пока еще точно не опредѣлено.

Аппараты, съ которыми я производилъ свои изслѣдованія, были: 1) аппаратъ Резе въ его первоначальной модификаціи, т. е. съ дѣленіями цилиндрической трубки на $^1/_5$ к. сант.; тотъ-же аппаратъ въ модификаціи Штутцера и Рейтмера, т. е. съ дѣленіями трубки на $^1/_{10}$ куб. с.; тотъ-же аппаратъ, модифицированный Герцфельдомъ, раздѣлившимъ цилиндрическую трубку на $^1/_{20}$ к. сант. и, наконецъ, тотъ-же аппаратъ въ моей модификаціи—съ дѣленіями трубки на $^1/_{50}$ к. сант.; 2) аппаратъ, предложенный Траубе подъ названіемъ «капилляриметеръ»; 3) предложенный тѣмъ-же авторомъ аппаратъ—«сталагмометеръ». Описаніе этихъ аппаратовъ съ рисунками ихъ будетъ сдѣлано при описаніи самыхъ методовъ Резе и Траубе.

Въ числѣ перечисленныхъ аппаратовъ всѣ прочіе имѣлись въ лабораторіи, за исключеніемъ аппаратовъ Герцфельда, Штутцера и Рейтмера и аппарата въ моей модификаціи. Послѣдніе по моему заказу и описанію были изготовлены фирмою Риттингъ и, прежде нежели производить изслѣдованія, были вывѣрены дестиллированной водою при 15° Ц., одинъ граммъ которой, какъ извѣстно, равняется одному кубическому сантиметру при 4°, или 1.000847 к. сант. при 15° Ц. Чтобы показать тотъ способъ, которымъ я пользовался при этой провѣркѣ, приведу примѣръ для опредѣленія степени точности калибровки, изготовленнаго фирмою Риттингъ, аппарата Герцфельда. Въ небольшую колбу, предварительно тщательно вымытую и высушенную, налита была дестиллированная вода при 15° Ц. Вѣсъ этой

колбы съ налитою въ нее водой равнялся 59,994 граммамъ. Изъ колбы было отлито въ аппаратъ Герцфельда количество воды, давшее высоту столба равную 20,35 куб. сант.; вѣсъ колбы послѣ этой убыли равнялся 39,609 граммамъ. Отсюда:

высота столба разность

$$59{,}994 - 39{,}609 = 20{,}385 \text{ грм.} - 20{,}350 = 0{,}035.$$

Изъ той-же колбы, теперь вѣсомъ 39,609 грм., снова отлито количество воды, увеличившее высоту прежняго столба съ 20,35 к. сант. до 22,65 к. сант. Вѣсъ колбы съ водою послѣ этой вторичной убыли равнялся 37,272 граммамъ. Отсюда:

высота столба разность

$$39{,}609 - 37{,}272 = 2{,}337 + 20{,}350 = 22{,}687 \text{ грм.} - 22{,}650 = 0{,}037.$$

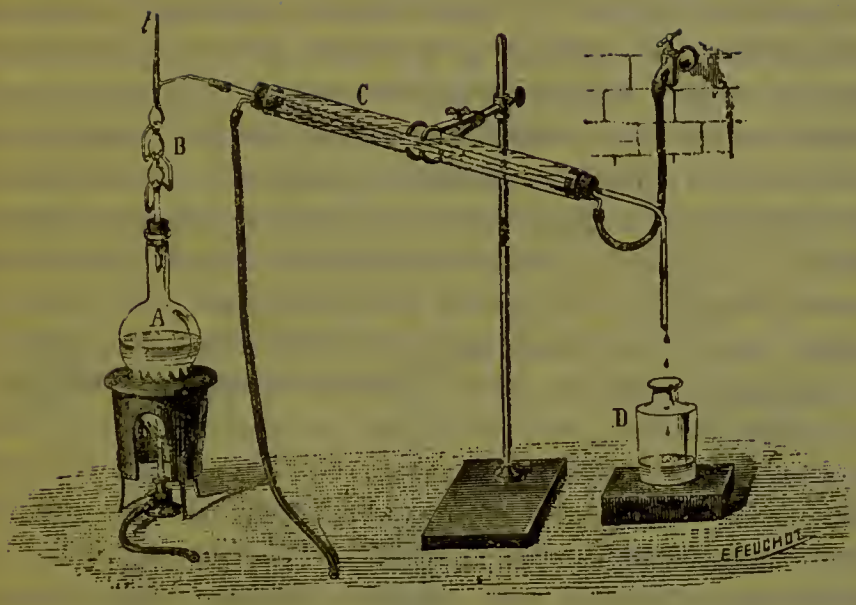
Третій разъ изъ той-же колбы, теперь уже вѣсомъ въ 37,272 грамма, было отлито количество воды, повысившее высоту столба въ аппаратѣ Герцфельда до 25,5 куб. сант. Вѣсъ колбы послѣ убыли равнялся 34,422 грм. Отсюда:

$$37{,}272 - 34{,}422 = 2{,}850 + 22{,}650 = 25{,}50,$$

т. е. количество всей отлитой въ три пріема воды изъ колбы вѣсило 25,50 грм., которые въ аппаратѣ Герцфельда дали высоту столба, равную 25,5 куб. сант., чѣмъ и подтверждалась точность калибрировки вывѣряемаго аппарата. Аппаратъ Штутцера и Рейтмера съ дѣленіями трубки на $^1/_{10}$ куб сант., послѣ провѣрки вышеописаннымъ способомъ, оказался калибрированнымъ далеко неточно, на что было указано Риттингу, которымъ эта неточная калибрировка аппарата была устранена и послѣдній, послѣ новой провѣрки, оказался калибрированнымъ уже точно.

Для изслѣдованія степени точности всѣхъ вышепоименованныхъ аппаратовъ, предположенныхъ авторами для количественнаго опредѣленія сивушнаго масла въ водкѣ—въ моемъ распоряженіи должны были находиться слѣдующія химически чистыя жидкости: 1) этиловый спиртъ. 2) амиловый спиртъ. 3) хлороформъ. Кромѣ того, я имѣлъ: спирты пропиловый, изобутиловый, альдегидъ и фурфуролъ. Послѣдній былъ выписанъ мною отъ Мерка и представлялъ жидкость темно-коричневаго цвѣта, съ пріятнымъ запахомъ.

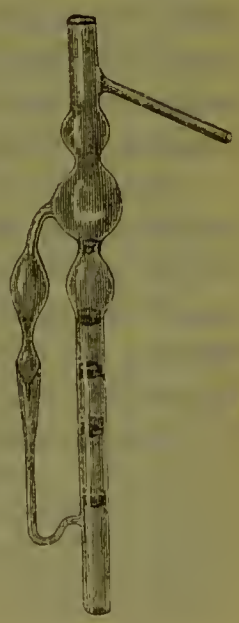
Рис. 3.



Способъ дробной перегонки.

Для опредѣленія химической чистоты вышеперечисленныхъ спиртовъ и хлороформа, я руководствовался тѣми точками кипѣнія и удѣльными вѣсами, какіе установлены для этихъ жидкостей химиками. Первой цѣли я достигалъ дробною перегонкою въ колбѣ съ двумя термометрами и дефлегматоромъ Глинскаго, имѣвшимъ три шарика и пять платиновыхъ сѣтокъ, которые, конденсируя пары жидкостей, кипящихъ при болѣе высокихъ температурахъ, чѣмъ жидкость дестиллируемая, заставляли первыя стекать обратно въ колбу. Въ дестиллятѣ-же собиралась жидкость той именно опредѣленной температуры, которая и установлена для этой дестиллируемой жидкости. На прилагаемомъ рисункѣ № 3 наглядно изображенъ способъ дробной перегонки, которымъ я пользовался на практикѣ. Рисунокъ № 4 изображаетъ тотъ дефлегматоръ, который былъ мною употребляемъ при этой перегонкѣ.

Рис. 4.



Дефлегматоръ.

Для опредѣленія удѣльнаго вѣса, изслѣдуемыхъ

мною жидкостей, я пользовался гидростатическими вѣсами Вестфаля собственной его работы [1]). Вѣсы Вестфаля позволяютъ опредѣлять удѣльный вѣсъ съ точностью до 4-го знака и, въ настоящее время, благодаря легкости обращенія и высокой точности результатовъ, получаемыхъ при работахъ съ ними, вѣсы Вестфаля находятъ себѣ широкое примѣненіе при научныхъ изысканіяхъ, требующихъ точнаго опредѣленія удѣльнаго вѣса жидкихъ тѣлъ. Такъ какъ эти вѣсы, сколько мнѣ извѣстно, на русскомъ языкѣ не описаны (по крайней мѣрѣ въ медицинской литературѣ), то я полагаю полезнымъ привести здѣсь краткое описаніе этихъ вѣсовъ, иллюстрируя его соотвѣтствующимъ рисункомъ.

Принципъ устройства вѣсовъ Вестфаля основанъ на томъ гидростатическомъ законѣ, что твердыя тѣла, при погруженіи ихъ въ жидкости съ различной плотностію, будутъ терять въ своемъ вѣсѣ тѣмъ больше, чѣмъ больше уд. вѣсъ этихъ жидкостей. Для того, чтобы погрузить твердое тѣло въ такую жидкость нужно прибавлять къ нему дополнительныя тяжести, вѣсъ которыхъ, очевидно, долженъ увеличиваться съ увеличеніемъ плотности жидкости. Устроенный на этомъ принципѣ аппаратъ для опредѣленія удѣльнаго вѣса жидкихъ тѣлъ въ той модификаціи, которая носитъ названіе гидростатическихъ вѣсовъ Вестфаля, представляется въ томъ видѣ, какъ это изображено на рисункѣ 5-мъ, дающемъ общее представленіе о вѣсахъ и разновѣсахъ въ моментъ опредѣленія жидкости съ удѣльнымъ вѣсомъ равнымъ 1,0. Рисунокъ 6-й показываетъ расположеніе разновѣсовъ въ моментъ измѣренія плотности жидкости съ удѣльнымъ вѣсомъ, показаннымъ съ боку.

Вѣсы, какъ видно изъ рисунка, состоятъ: 1) изъ штатива L съ подвѣшеннымъ къ нему коромысломъ H, одна половина котораго раздѣлена на 10 равныхъ частей; 2) изъ погружнаго тѣла, представляющаго собою стеклянный цилиндръ съ заключеннымъ въ немъ термометромъ; 3) изъ различной величины и вѣса разновѣсокъ; 4) изъ стекляннаго стакана, въ который наливается изслѣдуемая жидкость.

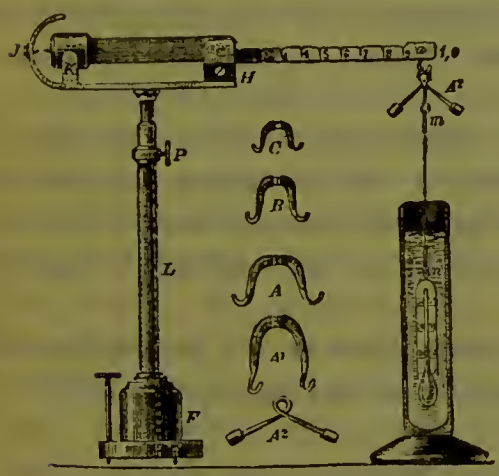
Штативъ представляетъ собою трубку L съ двигающимся въ ней

---

[1]) Въ продажѣ существуютъ вѣсы такой же конструкціи и другихъ мастеровъ, но эти вѣсы, за исключеніемъ вѣсовъ Сарторіуса, не отличаются особенной чувствительностію. Вѣсы Вестфаля стоятъ около 50 марокъ, вѣсы Сарторіуса—дороже, вѣсы-же остальныхъ мастеровъ значительно дешевле.

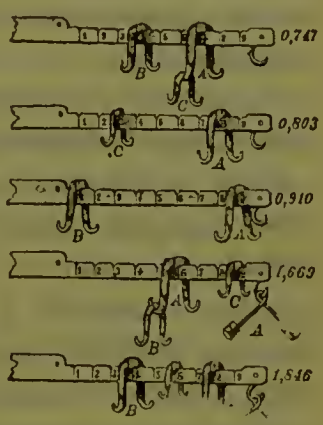
стержнемъ, къ верхней части котораго прикрѣпленъ горизонтальный пріемникъ K. Стержень съ пріемникомъ посредствомъ винта P могутъ быть укрѣпляемы на различныхъ высотахъ. Для горизонтальной установки штатива, основаніе штатива F снабжено винтомъ. Для опредѣленія горизонтальнаго положенія коромысла служатъ остроконечія, находящіяся на лѣвомъ концѣ его и на пріемникѣ. Когда эти остроконечія находятся на одной горизонтальной линіи, то это указываетъ на полное состояніе равновѣсія коромысла.

Рис. 5.



Вѣсы Вестфаля.

Рис. 6.



Положеніе разновѣсковъ.

Погружное тѣло представляетъ собой маленькій термометръ, въ 40 миллиметровъ длины и 5 миллиметровъ въ діаметрѣ, съ мѣткой на 15°Ц., указывающей на ту температуру, при которой должны быть производимы опредѣленія удѣльнаго вѣса.

Разновѣсы представляются въ трехъ различныхъ величинахъ, при чемъ количество этихъ разновѣсовъ равняется 6; изъ нихъ $A, A^1 A^2$ представляютъ величины равныя между собою. Помѣщенные на крючкѣ, къ которому подвѣшивается погружное тѣло посредствомъ тонкой платиновой проволоки, каждый изъ этихъ разновѣсовъ служитъ обозначеніемъ величины удѣльнаго вѣса равной 1,0; помѣщенные же на какомъ либо изъ дѣленій коромысла, тѣже разновѣсы обозначаютъ собою десятыя доли величины уд. вѣса соотвѣтственно тѣмъ числамъ, на которыхъ находятся. Слѣдующіе разновѣсы — B и C служатъ для обозначенія сотыхъ и тысячныхъ частей уд. вѣса, при чемъ разно-

вѣсъ *C* можетъ служить и для опредѣленія десятичныхъ, или четвертаго знака величины уд. вѣса, что будетъ въ томъ случаѣ, когда этотъ разновѣсъ помѣщается между двумя дѣленіями коромысла. Различное положеніе разновѣсовъ на коромыслѣ, показанное на рисункѣ № 6, даетъ наглядное представленіе, для вычисленія уд. вѣса жидкости, по размѣщенію разновѣсовъ на коромыслѣ.

При пользованіи вѣсами Вестфаля нужно обращать особенное вниманіе: а) на температуру жидкости, которая должна точно равняться 15° Ц.; б) на горизонтальное положеніе штатива и в) на извѣстную высоту поднятія стержня съ пріемникомъ для коромысла. Высота, до которой долженъ быть поднимаемъ стержень, на этомъ послѣднемъ обозначена мѣткой.

Слѣдующія сравнительныя данныя, полученныя мною при опредѣленіи степени концентраціи одной и той же спиртной жидкости съ помощью пикнометра и вѣсовъ Вестфаля, наглядно свидѣтельствуютъ о той точности опредѣленія уд. вѣса, которая достигается при помощи этихъ вѣсовъ.

Вѣсъ пикнометра 9,100 граммъ; вѣсъ его съ дестиллированной водой при 15° Ц. 29,713 граммъ, откуда вѣсъ чистой воды: 29,713 — 9,100 = 20,613 граммамъ.

Примѣръ первый. Уд. вѣсъ спиртовой смѣси на вѣсахъ Вестфаля при 15° Ц. равнялся 0,9656. Пикнометръ съ этой же смѣсью при 15° Ц. вѣсилъ 29,002 грм. Отсюда:

$$29{,}002 - 9{,}100 = 19{,}902 : 20{,}613 = 0{,}9656,$$

т. е. что и на вѣсахъ Вестфаля.

Примѣръ второй. Уд. вѣсъ смѣси на вѣсахъ Вестфаля при 15° Ц. равнялся 0,9656. Пикнометръ съ такою же смѣсью при 15° Ц. вѣсилъ 29,005 граммъ. Отсюда:

$$29{,}005 - 9{,}100 = 19{,}905 : 20{,}613 = 0{,}96565,$$

т. е. разность явилась только въ пятомъ десятичномъ знакѣ.

Примѣръ третій. Уд. вѣсъ спиртовой смѣси при 15°Ц. на вѣсахъ Вестфаля 0,9525. Пикнометръ съ той же смѣсью вѣсилъ 28,735 граммъ. Отсюда:

$$28{,}735 - 9{,}100 = 19{,}635 : 20{,}613 = 0{,}9525,$$

т. е. опять то же, что и на вѣсахъ Вестфаля.

Примѣръ четвертый. Уд. вѣсъ спиртовой смѣси при 15°Ц. на вѣсахъ Вестфаля равнялся 0,9762; пикнометръ вѣсилъ 29,219 граммъ. Отсюда:

$$29{,}219 - 9{,}100 = 20{,}129 : 20{,}613 = 0{,}9765.$$

Разность въ четвертомъ знакѣ на 0,0003 можетъ быть допущена, какъ ошибка въ предѣлахъ погрѣшностей опыта.

Примѣровъ этихъ достаточно, чтобы видѣть точность результатовъ, получаемыхъ помощію вѣсовъ Вестфаля при опредѣленіяхъ уд. вѣса жидкостей.

Вышепоименованные спирты: этиловый, амиловый, бутиловый (изо), пропиловый, а также и хлороформъ, требовавшіеся для моихъ опытовъ, имѣли слѣдующія точки кипѣнія и удѣльныя вѣса при 15° Ц.:

Винный 95°/₀ спиртъ пріобрѣтался бутылями у Штоля и Шмидта. Удѣльный вѣсъ до перегонки при 15° Ц. на вѣсахъ Вестфаля колебался въ предѣлахъ 0,814—0,816, т. е. крѣпость спирта равнялась 95°/₀. Во время перегонки, въ то время, какъ нижній термометръ, шарикъ котораго находился въ кипящей жидкости, показывалъ температуру 80° Ц., верхній термометръ, замыкающій дефлегматоръ и шарикъ котораго омывался парами перегоняемой жидкости, показывалъ температуру 78° Ц. Собранный при этой температурѣ дестиллятъ имѣлъ уд. вѣсъ на вѣсахъ Вестфаля при 15° Ц. въ предѣлахъ 0,8090—0,8125, т. е. между 96°/₀ и 97°/₀.

Амиловый спиртъ. Удѣльный вѣсъ до перегонки по вѣсамъ Вестфаля при 15° Ц. 0,817. При началѣ кипѣнія температура на нижнемъ термометрѣ 130° Ц., на верхнемъ 94° Ц., при чемъ въ пріемникъ отгонялась мутно-молочная маслянистая жидкость. Постоянная, остававшаяся безъ колебаній температура, при которой былъ собранъ дестиллятъ, была: на нижнемъ термометрѣ 133° Ц., на верхнемъ 132° Ц. Дестиллятъ этотъ представлялъ жидкость прозрачную, маслянистую, плавающую на водѣ, съ специфическимъ запахомъ сивушнаго масла, остро-горькаго вкуса, вызывавшую отдѣленіе слезъ и слюны. Удѣльный вѣсъ дестиллята при 15° Ц.=0,8185.

Бутиловый (изо) спиртъ. Удѣльный вѣсъ до перегонки, опредѣленный пикнометромъ, при 15° Ц., 0,812. Точка кипѣнія 106° Ц.

Установившаяся температура, при которой собранъ дестиллятъ, на нижнемъ термометрѣ 108° Ц., на верхнемъ 107° Ц. Удѣльный вѣсъ перегонки, по пикнометру, при 15°—0,8123.

Пропиловый спиртъ кипѣть началъ при 78° Ц. Установившаяся температура, при которой былъ собранъ дестиллятъ, была на нижнемъ термометрѣ 98° Ц., на верхнемъ 97,3° Ц. Удѣльный вѣсъ при 15° Ц., по пикнометру, послѣ перегонки 0,809.

Хлороформъ покупался порціями отъ 2 до 3 фунтовъ. Удѣльный вѣсъ до перегонки по вѣсамъ Вестфаля при 15° Ц. колебался въ предѣлахъ между 1,487—1,488. При температурѣ 60° Ц. на нижнемъ термометрѣ и 55° на верхнемъ, въ пріемникъ перегонялась мутная жидкость все время, пока верхній термометръ не устанавливался на 61° Ц.; нижній термометръ въ это время показывалъ температуру 65° Ц. Мутной жидкости при дестилляціи каждой порціи отгонялось отъ 40 до 60 к. с. на два фунта хлороформа. Дестиллированный хлороформъ имѣлъ удѣльный вѣсъ при 15° Ц., по вѣсамъ Вестфаля, 1,49.

Методъ Резе.

Изъ доклада Гильгера и Ретхера о методѣ Резе оказывается[1]): хлороформъ, какъ извѣстно, обладаетъ свойствомъ растворять въ себѣ алкоголи жирнаго ряда такимъ образомъ, что количество ихъ растворяется тѣмъ больше, чѣмъ алкоголь богаче углеродомъ. Если, основываясь на этомъ фактѣ, встряхивать извѣстное количество хлороформа съ опредѣленнымъ количествомъ смѣси воды и этиловаго спирта, то количество алкоголя, которое задержитъ въ себѣ хлороформъ, зависимое отъ температуры и концентраціи алкоголя, при одинаковости этихъ условій, будетъ постояннымъ и выразитъ собою степень насыщенія хлороформа даннымъ алкоголемъ. Если же встряхивать тоже количество хлороформа со смѣсью воды, этиловаго спирта и какого-либо

[1]) Bericht ueber die Virsammlung der freien Vereinigung. Bayericher Verbreher der angewadten Chemie. № 6. 1888.

высшаго гомолога послѣдняго при той же температурѣ и одинаковой концентраціи, то оказывается, что увеличеніе хлороформнаго слоя будетъ больше, нежели при одномъ этиловомъ спиртѣ, и будетъ тѣмъ больше, чѣмъ алкоголь богаче углеродомъ. Изслѣдуя такимъ образомъ способность насыщенія хлороформа для смѣси взятыхъ въ опредѣленныхъ количествахъ воды и изслѣдуемаго спирта опредѣленнаго удѣльнаго вѣса при точно установленной температурѣ, легко можно рѣшить: содержитъ-ли винный спиртъ примѣсь высшихъ спиртовъ, или — что то-же — сивушнаго масла. Въ этомъ и заключается принципъ метода Резе.

Для практическаго примѣненія этого метода авторъ его предложилъ слѣдующій аппаратъ: стеклянная трубка, длиною отъ 45 до 60 сант., вмѣстимостью около 175—180 к. сант., раздѣлена на $^1/_5$ к. сант. такимъ образомъ: нижняя часть трубки съ объемомъ въ 20 куб. сант. оставлена безъ дѣленій; затѣмъ, начиная съ уровня 20 куб. сант., нанесены дѣленія до 45 куб. сант. Верхняя часть аппарата представляетъ грушевидное расширеніе, снабженное притертой пробкой. На прилагаемомъ рисункѣ № 7 видно устройство описаннаго аппарата.

Рис. 7.

Аппаратъ Резе.

Практическое выполненіе опредѣленія сивушнаго масла въ спиртовой смѣси помощью этого аппарата производится такимъ образомъ: посредствомъ воронки съ длинной трубкой въ совершенно высушенный аппаратъ наливается сначала 20 куб. сант. хлороформа и затѣмъ 100 куб. сант. 50% изслѣдуемаго алкоголя, при чемъ обращаютъ вниманіе на то, чтобы спиртъ не смѣшивался съ хлороформомъ; послѣ этого аппаратъ запирается пробкой и ставится въ большой стаканъ съ водою при 15° Ц.; по истеченіи $^1/_2$ часа, когда содержимое аппарата принимаетъ температуру 15° Ц., онъ вынимается, сильно встряхивается въ теченіи 2-хъ минутъ и снова ставится въ тотъ же стаканъ съ водою при 15° Ц., для того чтобы весь хлороформъ осѣлъ въ нижнюю часть трубки. Для ускоренія осѣданія капель хлороформа, приставшихъ къ стѣнкамъ трубки, цѣле-

сообразно нѣсколько разъ повертывать аппаратъ между пальцами по оси трубки. По истеченіи часа, уровень хлороформнаго слоя можно отсчитывать. На основаніи произведенныхъ Резе опытовъ отклоненіе отъ средняго числа при такомъ отсчитываніи не превышало 0.05 куб. сантим [1]). При этихъ опытахъ оказалось:

20 к. с. хлороформа и 100 к. с. чистаго 50% этиловаго алкоголя дали высоту хлороформнаго слоя .	37,10
Тоже при содержаніи 1% амиловаго алкоголя .	39,11
» » » 0,5% амиловаго спирта .	38,10
» » » 1% сивушнаго масла изъ хлѣбной водки.	38,90

Изъ таблицы этой оказывается, что разность въ высотѣ хлороформнаго столба между чистымъ 50% алкоголемъ и алкоголемъ тойже концентраціи при содержаніи 1% амиловаго спирта = 39,1 — 37,1 = 2,01 куб. сант.

Методъ Резе послѣ его обнародованія обратилъ на себя вниманіе спеціалистовъ и многими былъ провѣренъ, причемъ наиболѣе тщательныя и обстоятельныя изслѣдованія относительно этого метода даны были Штутцеромъ и Рейтмеромъ [2]). Авторы видоизмѣнили методъ Резе такимъ образомъ: а) основываясь на томъ, что въ Германіи въ большомъ распространеніи водка 35% — 40% и что, при разведеніи дестиллированной водой менѣе рискуютъ занести въ испытываемую пробу примѣси, вліяющія на расширеніе хлороформнаго слоя, чѣмъ то имѣетъ мѣсто при добавленіи къ данной пробѣ виннаго спирта для ея 50% концентраціи, авторы рекомендовали брать для испытанія водокъ на сивушное масло не 50%, а 30% спиртовыя смѣси; б) для удобства отсчитыванія трубку аппарата Резе они раздѣлили, вмѣсто 1/5 куб. сант., на 1/10 куб. сант.; в) для ускоренія

[1]) Zeitschrift für Spiritusindustrie. 1884.

[2]) *Sell.* Arbeiten aus dem kaiserlichen Gesundheitsamte. Vierter Band. 1888.

осѣданія хлороформа предложили прибавлять при встряхиваніи 1 к. сант. сѣрной кислоты удѣльнаго вѣса 1,286.

Разведеніе водокъ до 30% крѣпости можетъ быть легко производимо по слѣдующей таблицѣ [1]).

ТАБЛИЦА I.

Къ 100 куб. сант. водки крѣпости.	Нужно прибавить воды въ куб. сант.	Къ 100 куб. сант. водки крѣпости.	Нужно прибавить воды въ куб. сант.	Къ 100 куб. сант. водки крѣпости.	Нужно прибавить воды въ куб. сант.
30°	0	46	53,9	62	108,6
31	3,3	47	57,3	63	112,1
32	6,6	48	60,7	64	115,5
33	10,0	49	64,1	65	119,9
34	13,4	50	67,5	66	122,4
35	16,7	51	70,9	67	125,9
36	20,1	52	74,3	68	129,4
37	23,4	53	77,7	69	132 8
38	26,8	54	81,2	70	136,3
39	30,2	55	84,6	71	139,7
40	33,5	56	88,0	72	143,2
41	36,9	57	91,4	73	146,7
42	40,3	58	94,9	74	150,2
43	43,7	59	98,3	75	153,6
44	47,0	60	101,8	76	157,1
45	50,5	61	105,2	77	160,6

Въ общемъ итогѣ производство опредѣленія сивушнаго масла въ водкахъ по методу Резе, въ модификаціи Штутцера и Рейтмера, ведется такимъ образомъ: въ аппаратъ Резе наливается 20 куб. сант. хлороформа, затѣмъ 100 куб. сант. 30% алкоголя и 1 куб. сант. сѣрной кислоты удѣльнаго вѣса 1.286, причемъ всѣ эти жидкости должны быть доведены предварительно до температуры 15° Ц.; аппаратъ со смѣсью также въ теченіе 2 минутъ сильно встряхиваютъ и ставятъ въ большой стаканъ съ водою при 15° Ц.; осѣданіе хлороформа, вслѣдствіе присутствія сѣрной кислоты, совершается крайне быстро и поэтому отсчитываніе можетъ быть производимо по истеченіи нѣсколькихъ минутъ. На основаніи изслѣдованій, произведен-

[1]) Zeitschrift für analitische Chemie. 1887.

ныхъ съ соблюденіемъ вышеперечисленныхъ условій, авторы дали слѣдующую скалу для увеличенія хлороформнаго слоя при различномъ содержаніи въ 30% алкоголѣ амиловаго спирта.

ТАБЛИЦА II.

Увеличеніе объема хлороформнаго слоя и соотвѣтствующее тому содержаніе амиловаго спирта при примѣненіи алкоголя 30% крѣпости и прибавленіи 1 куб. сант. сѣрной кислоты удѣльнаго вѣса 1,286 [1]).

Увеличеніе объема хлороформнаго слоя въ куб. сант.	Содержаніе амиловаго спирта въ 30% алкоголѣ въ %	0,01 к. с. хлороформнаго слоя соотвѣтствуетъ содерж. амил. спирта въ %.
0,20	0,1	0,005
0,35	0,2	0,0057
0,50	0,3	0,0060
0,65	0,4	0,0062
0,80	0,5	0,0063
0,95	0,6	0,0063
1,10	0,7	0,0064
1,25	0,8	0.0064
1,40	0,9	0,0064
1,55	1,0	0.0065

Расширеніе хлороформнаго слоя при чистомъ 30% алкоголѣ было найдено авторами равнымъ 21,4 к. сант. Въ дальнѣйшихъ изслѣдованіяхъ тѣ-же авторы нашли, что 30% чистый алкоголь даетъ высоту хлороформнаго слоя равную 21,5 к. сант. [2]).

При температурѣ воды въ ваннѣ выше 15° Ц. должна быть произведена поправка на температуру, причемъ, по наблюденіямъ авторовъ, на каждый градусъ Ц. выше 15° происходитъ расширеніе хлороформнаго слоя на 0,1 к. с.

Если сѣрная кислота, прибавляемая для скорѣйшаго осѣданія хлороформа къ испытуемой жидкости, имѣетъ другой удѣльный вѣсъ, а не

---

[1]) Zeitschrift für analitische Chemie. 1887.

[2]) Bericht über die Versammlung der freien Vereinigung Bayericher Vertreter der angewaundten Chemie. № 6. 1888.

1,286, то скала, данная Штутцеромъ и Рейтмеромъ для расширенiй хлороформнаго слоя при содержанiи въ 30% алкоголѣ того или другого количества амиловаго спирта, будетъ совершенно иная.

Эти-же авторы [1]), замѣтивъ, что въ нѣкоторыхъ водкахъ, именно: въ ромѣ, коньякѣ и ликерахъ, хлороформный слой не рѣзко отдѣляется отъ находящагося надъ нимъ слоя жидкости вслѣдствiе того, что въ этомъ пунктѣ образуется масса кожистыхъ частичекъ, препятствующихъ отсчитыванiю, предложили для опредѣленiя въ такихъ водкахъ сивушнаго масла по методу Резе отдестиллировывать отъ водокъ спиртъ съ прибавленiемъ во время дестилляцiи нѣсколькихъ капель натроннаго щелока и затѣмъ дестиллятъ разводить водою до 30%. Для такой дестилляцiи авторы берутъ 100 куб. сант. изслѣдуемой водки и отдестиллировываютъ $^4/_5$ этого количества. Разведенiе дестиллята до желаемой крѣпости они рекомендуютъ производить по слѣдующей формулѣ:

$$X = \frac{100\ (P - P')a}{P_1}$$

Въ этой формулѣ x обозначаетъ количество воды въ куб. сант., которое должно быть прибавлено къ 100 куб. сант. спирта; P—первоначальное содержанiе спирта въ жидкости въ вѣсовыхъ процентахъ; P'—желаемое содержанiе спирта въ тѣхъ-же процентахъ; a—удѣльный вѣсъ первоначальнаго спирта [2]).

Профессоръ Зелль [3]) свои изслѣдованiя съ методомъ Резе производилъ аппаратомъ Герцфельда. Послѣднiй состоитъ изъ цилиндрической трубки, емкостью въ 6 куб. сант.; нижняя часть трубки расширяется въ короткiй цилиндръ, — для помѣщенiя хлороформа — емкостiю въ 20 куб. сант., верхняя часть аппарата состоитъ изъ шарообразнаго расширенiя, емкостiю въ 150—180 куб. сант. Каждый кубическiй сантиметръ трубки раздѣленъ на 20 частей; разстоянiя между дѣленiями равны 1,4 миллиметра, что даетъ возможность производить отсчитыванiе высоты хлороформнаго

---

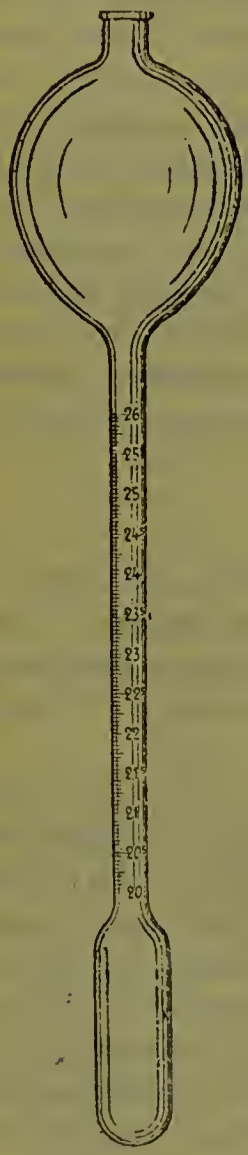
[1]) Cit. ibid

[2]) Считаю необходимымъ здѣсь замѣтить, что вычисленiе по этой формулѣ количества воды, которое должно быть прибавлено къ полученному дестилляту, потребуетъ значительно больше времени, нежели опредѣленiе требуемой крѣпости съ помощью вѣсовъ Вестфаля.

[3]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte. Vierter Band 1888.

слоя съ точностію до 0,01 куб. сант. Рисунокъ № 8 показываетъ общій видъ аппарата Герцфельда.

Рис. 8.



Аппаратъ Герцфельда.

Зелль производилъ свои опыты съ описаннымъ аппаратомъ такимъ образомъ [1]): приготовивъ изъ чистаго алкоголя 30% смѣсь удѣльнаго вѣса 0,96564 [2]), въ аппаратъ вливалось 20 куб. сант. хлороформа чрезъ воронку съ длинной трубкой, при чемъ обращалось особенное вниманіе, чтобы стѣнки трубки не были смочены хлороформомъ; затѣмъ вливалось 100 куб. сант. 30% алкоголя и, наконецъ, 1 куб. сант. сѣрной кислоты уд. вѣса 1,2857, послѣ чего аппаратъ запирался пробкой, ставился въ стаканъ съ водой при 15° Ц., затѣмъ вынимался, встряхивался 150 разъ и снова ставился въ тотъ же стаканъ съ водою при 15° Ц. По истеченіи срока около 5 минутъ весь хлороформъ осѣдалъ на дно трубки и хлороформный слой рѣзко отдѣлялся отъ спиртовой смѣси, такъ что отсчитываніе было вполнѣ возможно.

Произведя нѣсколько опытовъ, авторъ установилъ, что высота хлороформнаго столба въ аппаратѣ Герцфельда, соотвѣтствующая чистому 30% алкоголю, равнялась 21,64 куб. сант. Эта величина и была принята базисомъ для дальнѣйшихъ опытовъ и вычисленій, произведенныхъ авторомъ въ такомъ порядкѣ: на 1000 куб. сант. чистой алкогольной смѣси уд. вѣса=0,96564 (опредѣлено пикнометромъ) и температуры 15° Ц. было прибавлено 5 куб. сант. чистаго амиловаго спирта при 15° Ц. Эта новая смѣсь, опредѣленная пикнометромъ,

---

[1]) Cit. ibid.

[2]) Процентное вычисленіе содержанія алкоголя производилось Зеллемъ по таблицамъ Генера.

дала уд. вѣсъ = 0,95501, что соотвѣтствовало 30,56% алкоголя. Чтобы довести эту смѣсь до уд. вѣса равнаго 0,96564, требовалось на каждые 100 куб. сант. ея прибавить воды 1,9 к. с., а на 1000 куб. сант. 19 куб. сант. воды. Отсюда по пропорціи:

$$1019 : 5 = 100 : x;\ x = 0{,}49068$$

можно видѣть, что количество амиловаго спирта въ 100 куб. сант. этой алкогольной смѣси будетъ 0,49068%.

Высота хлороформнаго слоя при этой смѣси равнялась 22,38 куб. сант., слѣдовательно

$$22{,}38 - 21{,}64 = 0{,}74 \text{ куб. сант.}$$

выражали собою степень расширенія хлороформнаго слоя въ 30% алкогольной смѣси, заключающей въ себѣ 0,49068% амиловаго спирта.

Во второмъ случаѣ на 1000 куб. сант. чистаго 30% алкоголя съ уд. вѣсомъ равнымъ 0,96564 было прибавлено амиловаго спирта 3 куб. с. Пикнометръ послѣ прибавленія показалъ уд. вѣсъ = 0,96524, т. е. что спиртовая смѣсь содержала теперь въ себѣ алкоголя 30,36%. Для возстановленія уд. вѣса = 0,96564 требовалось прибавить воды на 100 куб. с. 1,3 к. с., а на 1000 куб. с. воды требовалось 13 к. сант. Отсюда по пропорціи:

$$1013 : 3 = 100 : x;\ x = 0{,}29600 = 0{,}296\%$$

можно видѣть, что количество амиловаго спирта въ 100 куб. сант. алкогольной смѣси = 0,296%. Четыре опыта, произведенные съ этой смѣсью показали слѣдующую высоту хлороформнаго слоя:

I, 22,09; III, — 22,08
II, 22,09; IV, — 22,09
Среднее: 22,0875.

Расширеніе хлороформнаго слоя, въ этомъ случаѣ, слѣдовательно будетъ:

$$22{,}0875 - 21{,}64 = 0{,}4475 \text{ куб. сант.}$$

Это эмпирически найденное число было провѣрено авторомъ слѣдующимъ вычисленіемъ: $0{,}49068 : 0{,}74 = 0{,}296 : x$; $x = 0{,}4465$. Такимъ образомъ, разность между числами эмпирически найденными и полученными путемъ вычисленія составитъ $0{,}4475 - 0{,}4465 = 0{,}001$, т. е. такую малую величину, которою вполнѣ можно пренебречь.

Основываясь на этихъ данныхъ, Зелль опредѣлилъ затѣмъ какому количеству амиловаго алкоголя будетъ соотвѣтствовать 0,01 куб. сант. хлороформнаго слоя слѣдующею пропорціею:

$$0{,}74 : 0{,}49068 = 0{,}01 : x \; ; \; x = 0{,}006631.$$

Для практическихъ цѣлей опредѣленія сивушнаго масла въ водкахъ крѣпости 30% по методу Резе, въ модификаціи Герцфельда, Зелль вычислилъ слѣдующую таблицу:

ТАБЛИЦА III.

Высота хлороформнаго слоя въ куб. сант.	% содержанія сивушнаго масла.	Высота хлороформнаго слоя въ куб. сант.	% содержанія сивушнаго масла.	Высота хлороформнаго слоя въ куб. сант.	% содержанія сивушнаго масла.	Высота хлороформнаго слоя въ куб. сант.	% содержанія сивушнаго масла.
21,64	0	21,81	0,1127	21,98	0,2255	22,15	0,3382
21,65	0,0066	21,82	0,1194	21,99	0,2321	22,16	0,3448
21,66	0,0133	21.83	0,1260	22,00	0,2387	22,17	0,35144
21,67	0 0199	21.84	0,1326	22,01	0,24535	22,18	0,3581
21,68	0,0265	21,85	0,1393	22,02	0,2520	22,19	0,3647
21,69	0,0332	21,86	0,1459	22,03	0,2586	22,20	0,37134
21,70	0,0398	21,87	0,1525	22,04	0,26524	22,21	0,3780
21,71	0,0464	21,88	0,15914	22,05	0,2719	22,22	0.3846
21,72	0,05305	21,89	0,1658	22.06	0.2785	22,23	0.3912
21,73	0,0597	21.90	0,1724	22,07	0,2851	22,24	0.3979
21,74	0,0663	21,91	0,17904	22,08	0,2918	22,25	0,4045
21,75	0,07294	21,92	0,1857	22,09	0,2984	22,26	0,4111
21,76	0,0796	21,93	0,1923	22,10	0,3050	22,27	0,4178
21,77	0,0862	21,94	0,1989	22,11	0,3117	22,28	0,4244
21,78	0,0928	21,95	0,20554	22,12	0 3183	22,29	0,4310
21,79	0,0995	21,96	0 2122	22,13	0,3249		
21,80	0,1061	21,97	0,2188	22,14	0,3316		

Штутцеръ и Рейтмеръ въ своихъ изслѣдованіяхъ съ 30% алкоголемъ нашли, что каждая 0,1% амиловаго спирта въ этой спиртовой смѣси производитъ расширеніе хлороформнаго слоя на 0.15 куб. сант. Изъ таблицы Зелля видно, что при изслѣдованіяхъ и этого автора, каждая 0,1 куб. сант. амиловаго спирта, заключающаяся въ 30% алкоголѣ, производитъ расширеніе хлороформнаго слоя на 0.15 куб. сант. При этомъ Зелль указываетъ на тотъ фактъ, что разные сорта хлороформа даютъ неодинаковую высоту хлороформнаго столба, соотвѣтствующаго 30% алкоголю. По опытамъ, произведеннымъ въ

Gesundheitsamt'ѣ. эти высоты, при пробахъ съ разными сортами хлороформа, выразились въ слѣдующихъ цифрахъ [1]): 21,50, 21,62, 21,68, 21.70. 21,64, 21,7 и даже 21,83. На основаніи этихъ наблюденій, при опредѣленіяхъ сивушнаго масла въ водкахъ 30% крѣпости, по методу Резе, предварительно долженъ быть опредѣленъ базисъ съ чистой 30% алкогольной смѣсью и тѣмъ хлороформомъ, съ которымъ хотятъ производить изслѣдованія, и затѣмъ уже, руководствуясь скалою. данною Штутцеромъ и Рейтмеромъ и Зеллемъ, производить требуемыя вычисленія для опредѣленія количества сивушнаго масла въ испытуемой пробѣ.

Въ Россіи по методу Резе были произведены изслѣдованія спирта на сивушное масло г. Кельчевскимъ [2]). Приборъ. съ которымъ работалъ авторъ, по описанію его, представлялъ собою грушевидный стеклянный сосудъ съ длинной шейкой, около 175 к. сант. емкостію, закрываемый притертой пробкой; шейка калибрирована на 0,2 к. сант., начиная съ 20 к. сант. Сдѣлавъ опыты съ 50% спиртомъ какъ чистымъ, такъ и при различномъ содержаніи въ этомъ спиртѣ амиловаго и изоамиловаго алкоголя, авторъ даетъ слѣдующую таблицу:

Процентъ сивушнаго масла или изо амиловаго спирта.	Увеличеніе объема хлороформнаго слоя отъ сивушнаго масла.	Увеличеніе объема хлороформнаго слоя отъ амиловаго спирта.
0,0%	36,6	36,6
0,5	37,3	37,5
1,0	37,9	38,1
1.3	38.3	—
2,0	39.1	39,5
5,0	42,0	—
7,0	43,5	—
9,0	44,8	—
10,0	45,2	—

Разница между опредѣленіями, по автору, рѣдко доходитъ до 0,2 куб. сант., т. е. погрѣшность отъ дѣйствительнаго содержанія равна 0,07% амиловаго спирта.

---

[1]) Cit. ibid.

[2]) О нѣкоторыхъ способахъ опредѣленія сивушныхъ маслъ въ спиртахъ. Записки Императорскаго Русск. Технич. Общества. Вып. 4, 1888 г.

«Во всѣхъ описаніяхъ способа Röse», говоритъ г. Кельчевскій, видно, «что чистый 50% спиртъ увеличиваетъ 20 к. сант хлороформа на 17,1 к. сант., а при 1% сивушнаго масла или амиловаго спирта на 18,9 или 19,1». Но у меня въ первомъ случаѣ получались всегда 16,6, а во второмъ 17,9 или 18,1 куб. сант. Разницу для чистаго спирта можно объяснить развѣ различными свойствами заграничнаго хлороформа или спирта и нашихъ».

Разница эта могла зависѣть также и отъ размѣровъ діаметра трубки или шейки того аппарата, съ которымъ работалъ авторъ. ибо, какъ будетъ видно изъ моихъ опытовъ, діаметръ трубки въ аппаратахъ метода Резе оказываетъ вліяніе на высоту хлороформнаго слоя.

Относительно соблюденія условій необходимыхъ для точности результатовъ, получаемыхъ при изслѣдованіяхъ на сивушное масло 50% спирта, авторъ подтверждаетъ все то, что рекомендуется Зеллемъ и Штутцеромъ и Рейтмеромъ при изслѣдованіяхъ и 30% алкоголя съ тѣмъ отличіемъ, что, по Кельчевскому, температура выше 15° Ц. влечетъ за собою увеличеніе хлороформнаго слоя на каждый градусъ на 0,05 к. сант., вмѣсто 0,1, какъ наблюдали это Штутцеръ и Рейтмеръ при опытахъ съ 30% алкоголемъ. Зелль, впрочемъ, также нашелъ, что на каждый градусъ Цельсія выше 15°, хлороформный слой при 30% алкоголѣ увеличивается на 0,05 куб. сант

При анализахъ нѣкоторыхъ спиртовъ на сивушное масло, по методу Резе, съ вышеописаннымъ аппаратомъ у г. Кельчевскаго, получились слѣдующіе результаты:

	Крѣпость спирта.	Содержаніе амиловаго алкоголя въ спиртѣ доведенномъ до 50°.
1) Спиртъ Пурилевскаго завода, Могилевской губ. Для заторовъ идетъ одна рожь	65,8	0,40
2) Полоцкаго завода, Витебской губ. дрожжевой - винокуренный, работаетъ изъ однихъ хлѣбныхъ припасовъ . .	64,2	0,33
3) Другая проба того же завода . .	71,3	0,40
4) Бабчинскаго завода, Могилевской		

губ. Для затора берутъ 8 пуд. хлѣбной муки и сухого солода и 93 пуда картофеля.	67,7	0,24
5) Турскаго завода, Могилевской губ. заторъ: 19 пудовъ ржаной муки, 10 пудовъ сухого солода и 332 пуда картофеля; отдѣльно отъ затора дрожжи: 10 пудовъ ржаной муки и 5 пуд. сухого солода	57,2	0,31

«Вообще установлено», говоритъ г. Кельчевскій, «что на образованіе и составъ сивушныхъ маслъ вліяютъ: 1) происхожденіе и качество матеріаловъ, примѣненныхъ для винокуренія; 2) концентрація заторовъ; 3) температура броженія; 4) здоровье и родъ дрожжей; 5) побочные ферменты».

Въ виду того, что въ Россіи въ большемъ распространеніи водка 40% крѣпости, я произвелъ свои опыты по методу Резе также съ 30% алкогольной смѣсью. Опыты эти были произведены: 1) аппаратами съ дѣленіями на 1/5 куб. сант., 2) аппаратомъ съ дѣленіями трубки на 1/10 к. с., 3) аппаратомъ Герцфельда и тѣмъ же аппаратомъ, видоизмѣненнымъ мною въ томъ, что а) трубка съ дѣленіями имѣла емкость не въ 6, а въ 3 куб. сант., б) діаметръ ея былъ вдвое ýже, чѣмъ въ аппаратѣ Герцфельда, и в) одинъ куб. сант. трубки былъ раздѣленъ на 50 частей. Десятая часть куб. сантиметра въ этой трубкѣ имѣла, слѣдовательно, 5 дѣленій, изъ коихъ каждое соотвѣтствовало 0,02 куб. сант., съ разстояніемъ между ними = 2,0 миллим., вслѣдствіе чего отсчитываніе хлороформнаго слоя до 0,01 куб. сант. дѣлалось вполнѣ яснымъ и точнымъ. Первый рядъ опытовъ былъ произведенъ мною согласно предложенію Резе, т. е. отсчитываніе производилось послѣ 1½ часоваго стоянія аппарата въ ваннѣ 15° Ц. Каждый опытъ былъ произведенъ двумя совершенно одинаковой конструкціи аппаратами, въ которые одновременно вводилась испытуемая порція 30% алкоголя съ однимъ и тѣмъ же процентнымъ содержаніемъ амиловаго спирта. Второй и третій рядъ опытовъ съ аппаратами, модифицированными Штутцеромъ и Рейтмеромъ и Герц-

фельдомъ, произведены по указаніямъ этихъ авторовъ и Зелля, т. е. въ аппараты вливался 1 куб сант. сѣрной кислоты, уд. вѣса 1,286 и отсчитываніе производилось послѣ 15 минутнаго стоянія встряхнутыхъ аппаратовъ въ ваннѣ 15° Ц.

Приготовивъ изъ дестиллированной воды и химически чистаго виннаго спирта 96%—97% крѣпости потребное количество 30% спиртовой смѣси, вѣсами Вестфаля, а иногда совмѣстно и пикнометромъ, въ обоихъ случаяхъ при 15° Ц., я устанавливалъ уд. вѣсъ смѣсей на цифрѣ 0,9656, согласно таблицамъ Гепера. При помощи раздѣлительной воронки съ прикрѣпленной къ ней гуттаперчевымъ кольцемъ трубкой, въ предварительно вымытые дестиллированной водою и чистымъ спиртомъ и тщательно высушенные аппараты, я вводилъ 20 куб. сант. дестиллированнаго хлороформа, уд. вѣса 1,49, регулируя его струю краномъ воронки. Порціи испытуемой смѣси вливались въ аппараты пипеткой въ 100 куб. сант. Амиловый спиртъ вводился въ каждую порцію пипеткой, раздѣленной на 1/10 куб. сант., а затѣмъ вѣсами Вестфаля снова опредѣлялся уд. вѣсъ этой спиртовой смѣси, причемъ въ среднемъ выводѣ на каждую 1/10 куб. сант. амиловаго спирта приходилось добавлять воды 0,5 куб. сант. для возстановленія уд. вѣса = 0,9656. Результаты, полученные при моихъ опытахъ, видны въ нижеслѣдующихъ таблицахъ.

Первый рядъ опытовъ.

Для опытовъ этихъ были приготовлены порціи: 1) взято дестиллированнаго при 78° Ц. виннаго спирта (уд. вѣса при 15° Ц., 0,8132) 310 куб. сант., дестиллированной воды—812 куб. сант. Удѣльн. вѣсъ этой смѣси по вѣсамъ Вестфаля при 15° Ц.=0,9656. Пикнометръ: 29,005—9,100 = 19,905 : 20,613 = 0,96565; 2) взято дестиллированнаго при 78° Ц. виннаго спирта (уд. вѣса 0,8089) 450 куб. с., дестиллированной воды—1020 куб. сант. Удѣльный вѣсъ этой смѣси по вѣсамъ Вестфаля, при 15° Ц. = 0,9656. Пикнометръ: 29,002 — 9,100 = 19,902 : 20,613 = 0,9656; 3) взято дестиллированнаго при 78° Ц. виннаго спирта (уд. вѣса 0,815) 225 куб. сант., дестиллированной воды — 523 куб. сант. Уд. вѣсъ смѣси по вѣсамъ Вестфаля при 15° Ц. = 0,9656.

ТАБЛИЦА IV.

Увеличеніе объема хлороформнаго слоя и соотвѣтствующее тому содержаніе амиловаго спирта при примѣненіи алкоголя 30% крѣпости въ аппаратахъ Резе съ дѣленіями на $^1/_5$ к. сант.

Содержаніе амилов. спирта въ 30% алкоголѣ.	Увеличеніе объема хлороформнаго слоя въ апп. Резе № 1, въ куб. сант.	Увеличеніе объема хлороформнаго слоя въ апп. Резе № 2, въ куб. сант.	Среднее изъ всѣхъ опытовъ въ куб. сант.	Увелич. хлороф. слоя на 0,1% амил. спирта въ куб. сант.	
				По моимъ наслѣдов.	По наслѣд. Штутцера и Рейтмера.
0%	21,5; 21,4; 21 5	21,4; 21,5; 21,5; 21,5	21,47	0	0
0,1	21,6; 21,6	21,6	21,6	0,13	0,2
0,2	21,7	21.7	21,7	0,23	0,35
0,3	21 8; 21,85	21,9; 21,9	21,86	0,34	0,50
0,4	22,0	22,0: 22,0	22,0	0,53	0,65
0,5	22.1; 22,2	22,2	22,17	0,70	0,80
0,6	22,3	22,4; 22,3	22.33	0,86	0,95
0,7	22,5	22,5	22,5	1.03	1,10
0,8	22,7	22.7	22,7	1,23	1,25
0,9	22,8	22,8	22,8	1.33	1,40
1	22,9; 22,9	22,95	22,91	1,44	1,55

Второй рядъ опытовъ.

Для этихъ опытовъ были приготовлены порціи:

1) Взято дестиллированнаго при 78° Ц. виннаго спирта (уд. в. 0,812) 200 куб. сант., дестиллированной воды — 445 куб. сант. Уд. вѣсъ смѣси по вѣсамъ Вестфаля, при 15° Ц.= 0,9656. Пикнометръ: 29,003 — 9,100 = 19,903 : 20,613 = 0,9656.

2) Взято дестиллированнаго при 78° Ц. виннаго спирта (уд. вѣса 0,812) 215 к. сант., дестиллированной — воды 465 куб. сант. Уд. вѣсъ смѣси по вѣсамъ Вестфаля при 15° Ц.=0,9656.

3) Взято дестиллированнаго при 78° Ц. виннаго спирта (уд. вѣса 0,810) 150 куб. сант., дестиллированной воды — 355 куб. сант. Уд. вѣсъ смѣси по вѣсамъ Вестфаля при 15° Ц.=0,9656. Пикнометръ: 29,002 — 9,100 = 19,902 : 20,613 = 0,9656.

ТАБЛИЦА V.

Увеличеніе хлороформнаго слоя и соотвѣтствующее тому содержаніе амиловаго спирта при примѣненіи алкоголя 30% крѣпости и прибавленіи сѣрной кислоты уд. вѣса 1,286 въ аппаратѣ Резе съ дѣленіями на $^1/_{10}$ куб. с. (Модификація Штутцера и Рейтмера).

Содержаніе амилов. спирта въ 30% алкоголѣ.	Показ. аппарата Резе съ дѣленіями на $^1/_{10}$ куб. сант.	Увелич. объема хлороф. слоя въ куб. сант.	Увелич. хлороф. слоя по Штутцеру и Рейтмеру въ куб. сант.	Разн. въ расш. хлороф. слоя въ оп. Штутцера, Рейтмера и моихъ.	Примѣчанія.
0%	21.5; 21,5; 21,5	0	0	0	
0,1	21,7; 21,7	0.2	0,2	0	
0,2	21,85; 21,9; 21,85	0,343	0,35	0,007	въ предѣлахъ ошибки; соотвѣтств. 0,025% амилов. спирта.
0,3	22,0	0,5	0,5	0	
0,4	22,2; 22,2	0.7	0.65	0,05	
0,5	22,3	0,8	0.8	0	
0,6	22.45; 22,45	0.95	0,95	0	
0,7	22,60	1,10	1,10	0	
0,8	22,75; 22,75	1,25	1,25	0	
0,9	22,9; 22,9	1,4	1,4	0	
1	23,0; 23,0	1,5	1,55	0,05	тоже.

Изъ сопоставленія этихъ двухъ таблицъ оказывается: 1) въ аппаратахъ съ дѣленіями на $^1/_5$ куб. сант., при базисѣ 21.47. расширеніе хлороформнаго слоя, которое даетъ 30% алкоголь съ примѣсью 1% амиловаго спирта, равно 2,91 куб. сант.; то же расширеніе хлороформа въ аппаратѣ съ дѣленіями трубки на $^1/_{10}$ куб. сант., при базисѣ 21,5, = 3 куб. сант. 2) Расширеніе хлороформнаго слоя въ аппаратѣ съ дѣленіями трубки на $^1/_5$ куб. сант. съ увеличеніемъ амиловаго спирта въ 30% алкоголѣ на 0,1% не идетъ съ такою равномѣрностью, какъ въ аппаратѣ съ дѣленіями трубки на $^1/_{10}$ куб. сант. 3) Въ то время какъ показанія аппарата съ трубкой, раздѣленной на $^1/_{10}$ куб. сант.. почти повсюду полностью совпадаютъ со скалою, данною Штутцеромъ и Рейтмеромъ для расширенія хлороформнаго слоя, соотвѣтствующаго тому или другому содержанію амиловаго спирта въ 30% алкоголѣ. — показанія аппарата съ дѣленіями трубки на $^1/_5$ куб. сант. уклоняются отъ этой скалы, въ предѣлахъ около 0.1 куб. сант.

Несогласныя со скалою Штутцера и Рейтмера показанія аппарата Резе, въ модификаціи этого автора, должны быть объяснены

тою неясностью при отсчитываніи высоты хлороформнаго слоя, какую создаетъ дѣленіе трубки на $^1/_5$ куб. сант., въ которой отсчитываніе десятыхъ долей куб. сант. болѣе или менѣе затруднительно, а отчитываніе сотыхъ долей того же сантиметра почти невозможно. Самъ Резе допускаетъ уклоненія отъ среднихъ цифръ въ показаніяхъ своего аппарата на 0,05 куб. сант. По моимъ изслѣдованіямъ эти уклоненія могутъ колебаться въ большихъ предѣлахъ— именно около 0,1 куб. сант. Вслѣдствіе такихъ свойствъ аппаратъ Резе въ модификаціи самаго автора, при количественныхъ опредѣленіяхъ сивушнаго масла въ водкахъ 30% крѣпости, этотъ оказывается довольно грубымъ, сравнительно съ модификаціею его, данною Штутцеромъ и Рейтмеромъ.

При моихъ опытахъ съ аппаратомъ Штутцера и Рейтмера получилось разногласіе со скалою этихъ авторовъ въ трехъ случаяхъ, на величины отъ 0,007 до 0,05 куб. сант. Такое разногласіе должно быть объяснено отчасти погрѣшностями, лежащими, быть можетъ, въ условіяхъ самыхъ опытовъ, отчасти и, вѣроятнѣе всего, не строгою точностью калибрировки аппарата.

Эти мои изслѣдованія метода Резе были уже окончены, когда появилась статья профессора Зелля, рекомендующаго производить опредѣленія сивушнаго масла въ водкахъ 30% крѣпости аппаратомъ Герцфельда. Вслѣдствіе этого слѣдующіе опыты были произведены мною аппаратомъ Герцфельда и по указаніямъ Зелля. Тѣми же указаніями я руководился и при опытахъ съ аппаратомъ въ моей модификаціи. Полученные результаты изложены въ нижеслѣдующей таблицѣ.

Третій рядъ опытовъ.

Для опытовъ этихъ были приготовлены порціи: 1) взято дестиллированнаго при 78° Ц. виннаго спирта (уд. вѣса 0,812) 430 куб. с., дестиллированной воды—929 куб. с. Уд. вѣсъ смѣси по вѣсамъ Вестфаля при 15° Ц. = 0,9656. Пикнометръ: 29,005 — 9.100 = 19,905 : 20,613 = 0,96565; 2) взято дестиллированнаго при 78° Ц. виннаго спирта (уд. вѣса 0,812) 210 куб. сант., дестиллированной воды — 475 куб. сант. Уд. вѣсъ смѣси по вѣсамъ Вестфаля при 15° Ц. = 0,9656.

ТАБЛИЦА VI

Увеличеніе объема хлороформнаго слоя и соотвѣтствующее тому содержаніе амиловаго спирта при примѣненіи алкоголя 30% крѣпости и прибавленіи 1 куб. сант. сѣрной кислоты уд. вѣса 1,2857 въ аппаратахъ Герцфельда и моемъ.

Содержаніе амилов. спирта въ 30% алкоголѣ.	Увеличеніе объема хлороформн. слоя по вычисленію, указанному Зеллемъ.	Эмпирически найденныя показанія аппарата Герцфельда.	Показанія аппарата съ дѣленіями на 1/100 куб. сант.	Разность между вычисленными и эмпирически найденными цифрами.	Примѣчанія.
0%	21.64	21,65; 21,65; 21,65	21,64; 21,65; 21,65	0,01	соотв. 0,006631 амилов. спирта
0,1	21.80	21,8; 21,8	21,8	0	
0,2	21,95	21,95	21,95	0	
0,3	22,10	22,1; 22,1	22,1	0	
0,4	22.25	22,25	—	0	
0,5	22,40	22,42	—	0,02	соотв 0,0133 амилов. спирта
0,6	22,55	22,52	22,56	0,02—0,01	
0,7	22,70	22,7	—	0	
0,8	22,85	22,87	—	0,02	0,0133 амилов. спирта.
0,9	23.00	23,0	23 0	0	
1	23,15	23,15	—	0	

Изъ таблицъ оказывается, что найденныя мною цифры вполнѣ совпадаютъ съ цифрами, полученными вычисленіемъ по указаніямъ Зелля. Тѣ небольшія уклоненія отъ скалы могутъ считаться въ предѣлахъ погрѣшностей самыхъ опытовъ, тѣмъ болѣе, что опыты съ каждой порціей 30% алкоголя, содержавшей въ себѣ то или другое количество амиловаго спирта, въ большинствѣ случаевъ, пришлось произвести только по одному разу.

Въ аппаратахъ Герцфельда и моемъ высота хлороформнаго слоя, соотвѣтствовавшая чистому 30% алкоголю, равнялась 21,65 куб. сант. Въ аппаратахъ Резе съ дѣленіями трубокъ на 1/5 и 1/10 куб. сант. та же высота равнялась 21,5 куб. сант. Въ томъ и другомъ рядѣ опытовъ употреблявшійся хлороформъ пріобрѣтался у одного и того же дрогиста (Штоля и Шмидта) и, послѣ дестилляціи съ дефлегматоромъ, имѣлъ уд. вѣсъ по вѣсамъ Вестфаля при 15° Ц. = 1.49. Чтобы выяснить себѣ это обстоятельство, я произвелъ два параллельные ряда опытовъ со всѣми, имѣвшимися въ моемъ распоряженіи аппаратами, при употребленіи хлороформа, пріобрѣтеннаго: для пер-

ваго ряда опытовъ у Штоля и Шмидта, для втораго ряда опытовъ— въ Русскомъ Обществѣ торговли аптекарскими товарами, при чемъ получилъ слѣдующіе результаты.

Первый рядъ опытовъ.

Взято дестиллированнаго при 78° Ц. виннаго спирта (уд. вѣса 0,812) 430 куб. с., дестиллированной воды — 929 куб. сантим. Удѣльный вѣсъ этой смѣси по Вестфалю при 15° Ц. = 0,9656. Пикнометръ: 29,005 — 9,100 = 19,905 : 20,613 = 0,96565. Хлороформъ отъ Штоля и Шмидта съ уд. вѣсомъ послѣ дестилляціи = 1,49.

Высота хлороформнаго столба въ куб. сант., соотвѣтствовавшая чистому 30% алкоголю.			
Аппаратъ Резе съ дѣленіями на $^1/_5$ к. с.	Аппаратъ Резе съ дѣленіями на $^1/_{10}$ к. с.	Аппаратъ Герцфельда съ дѣленіями на $^1/_{20}$ к. с.	Аппаратъ съ дѣленіями на $^1/_{50}$ к. с.
21,5	21,5	21,65	21,64

Второй рядъ опытовъ.

Спиртовая смѣсь той же концентраціи, что и въ предъидущихъ опытахъ. Хлороформъ, въ количествѣ 2-хъ фунтовъ, былъ пріобрѣтенъ въ Русскомъ Обществѣ торговли аптекарскими товарами, имѣлъ уд. вѣсъ до перегонки 1,487. При дестилляціи отброшено 40 куб. сант. мутно-молочной жидкости, перегнавшейся въ предѣлахъ 55°—61° Ц. Уд. вѣсъ этого хлороформа, послѣ дестилляціи, на вѣсахъ Вестфаля при 15° Ц. = 1,49.

Высота хлороформнаго слоя въ к. с.	Аппаратъ Резе съ дѣленіями на $^1/_5$ к. с.	Аппаратъ Резе съ дѣленіями на $^1/_{10}$ к. с.	Аппаратъ Герцфельда съ дѣленіями на $^1/_{20}$ к. с.	Аппаратъ съ дѣленіями на $^1/_{50}$ к. с.
Соотвѣтствовавшая чистому 30% алкоголю.	21,7	21,7	21,8	21,8
Съ 0,1% амиловаго спирта.	—	—	21,95	21,96

Въ обоихъ рядахъ опытовъ во всѣ аппараты передъ встряхиваніемъ вливался 1 куб. сант. сѣрной кислоты уд. вѣса 1,286. Отечи-

тываніе производилось послѣ 15 минутнаго стоянія встряхнутыхъ аппаратовъ въ водяной ваннѣ при 15° Ц.

Такимъ образомъ, на основаніи вышеприведенныхъ опытовъ, нужно заключить, что на неодинаковую высоту хлороформнаго слоя при примѣненіи чистаго 30% алкоголя вліяютъ не только качества хлороформа, но и самая конструкція аппарата, т. е. размѣры діаметра трубокъ, ибо чѣмъ менѣе дѣленія трубокъ въ аппаратахъ, данныхъ для метода Резе, тѣмъ трубки эти ýже. Быть можетъ въ числѣ причинъ неточности показаній аппарата Резе съ дѣленіями на 1/5 куб. сант. лежатъ и сравнительно большіе размѣры діаметра трубки этого аппарата, на которой нанесены дѣленія. Во всякомъ случаѣ, указаніе профессора Зелля: при количественныхъ опредѣленіяхъ сивушнаго масла въ водкахъ 30% крѣпости, по методу Резе— опредѣлять предварительно базисъ для чистой 30% алкогольной смѣси, на основаніи вышеприведенныхъ опытовъ, находитъ еще большую необходимость.

Сверхъ этихъ опытовъ, мною произведены были опыты при примѣненіи того же 30% алкоголя съ цѣлію опредѣлить степень расширенія хлороформнаго слоя производимую: альдегидомъ, фурфуроломъ и спиртами пропиловымъ и бутиловымъ (изо), какъ веществами послѣ амиловаго спирта наичаще загрязняющими винный спиртъ. Полученные мною при этихъ опытахъ результаты видны изъ слѣдующихъ таблицъ.

Альдегидъ (аппаратъ Штутцера и Рейтмера).

Содержаніе альдегида въ 30% алкоголѣ.	Показанія аппарата при t° 15° Ц. въ куб. сан.	Увеличеніе хлороформнаго слоя въ куб. сан.	Содержаніе альдегида въ 30% алкоголѣ.	Показанія аппарата при t° 15° Ц. въ куб. сан.	Увеличеніе хлороформнаго слоя въ куб. сан.
0,1%	21,55	0,05	0,9%	21,8	0,30
0,2	21,6	0.10	1	22,0	0,50
0,3	21,6	0,10	2	22,2	0,70
0,5	21,7	0,20	3	22.6	1,1
0.7	21,8	0,30			

Если амиловый спиртъ при содержаніи въ 30% алкоголѣ въ количествѣ 1% далъ въ аппаратѣ Штутцера и Рейтмера высоту хлороформнаго столба = 23 куб. сант., а альдегидъ при 3% въ

томъ же алкоголѣ и аппаратѣ расширилъ хлороформъ только до 22,6 куб. сант., то при одной и той же концентраціи расширеніе хлороформа при амиловомъ спиртѣ болѣе въ 3 раза расширенія, получаемаго при альдегидѣ.

Фурфуролъ (аппаратъ Герцфельда)

Содержаніе фурфурола въ 30% алкоголѣ.	Показанія аппарата при 15° Ц. въ куб. сан.	Увеличеніе хлороформнаго слоя въ куб. сант.
0,1%	21,70	0,05
0,5	21,90	0,2

Расширеніе хлороформа отъ фурфурола, слѣдовательно, стоитъ близко къ расширенію отъ альдегида.

Аппаратъ Герцфельда.					
Бутиловый (изо) спиртъ.			Пропиловый спиртъ.		
Содержаніе въ 30% алкоголѣ.	Показанія аппарата при 15° Ц. въ куб. сан.	Увеличеніе хлороформнаго слоя въ куб. сан.	Содержаніе въ 30% алкоголѣ.	Показанія аппарата при 15° Ц. въ куб. сан.	Увеличеніе хлороформн. слоя въ к. с.
0,1%	21,70	0,05	0,1%	21.67	0,02

Методы Траубе.

а) Капилляриметеръ.

Принципъ этого метода количественнаго опредѣленія сивушнаго масла въ водкѣ основанъ на томъ фактѣ, что въ гомологическомъ ряду органическихъ соединеній, высшіе гомологи въ капиллярныхъ трубкахъ поднимаются на меньшую высоту, нежели низшіе члены того-же ряда, такъ что высота столба въ капиллярной трубкѣ мало по малу падаетъ съ увеличеніемъ молекулярнаго вѣса гомолога. Такимъ образомъ, на основаніи этого факта, высота этиловаго спирта въ капиллярной трубкѣ будетъ больше, нежели высота составляющихъ сивушное масло алкоголей: пропиловаго, бутиловаго, амиловаго. Такъ какъ разница въ этой высотѣ капиллярнаго столба представляется

значительной, то уже небольшая примѣсь къ этиловому спирту сивушнаго масла понижаетъ высоту капиллярнаго столба настолько замѣтнымъ образомъ, что отсчитываніе этой высоты представляется возможнымъ.

Такъ какъ изъ трехъ жидкостей: воды, этиловаго и амиловаго спиртовъ вода всегда даетъ высшій столбъ, амиловый — низшій, а этиловый — средній между двумя первыми, то на основаніи этого факта, пониженіе капиллярнаго столба вслѣдствіе примѣси амиловаго спирта къ этиловому будетъ тѣмъ замѣтнѣе, чѣмъ разжиженнѣе этиловый алкоголь. Основываясь на этихъ данныхъ, Траубе построилъ аппаратъ «капилляриметръ», назначенный для количественнаго опредѣленія сивушнаго масла въ водкѣ.

Аппаратъ состоитъ изъ тонкой капиллярной трубки неизвѣстнаго радіуса, съ длиною въ 197 миллиметровъ; трубка прикрѣплена къ скалѣ изъ молочнаго стекла. Скала представляетъ собою четырехугольникъ, длинныя стороны котораго имѣютъ протяженіе въ 151 мм., а короткія—въ 35 мм.; на нижнемъ концѣ скалы находится полулунная вырѣзка, вслѣдствіе которой длинныя стороны ея представляются заостренными, причемъ вершина этихъ остроконечій показываетъ 0 дѣленій скалы. Начиная отъ 0 кверху, скала раздѣлена на 100 мм. съ подраздѣленіями на $^1/_2$ мм. На верхней части скалы выжжена табличка, которая обозначаетъ, вычисленныя Траубе спеціально для каждаго аппарата, примѣси сивушнаго масла въ процентахъ отъ 0,1% до 1%. Кромѣ того на скалѣ же показаны № аппарата и температура, при которой должно производить изслѣдованіе. Слѣдующій рисунокъ № 9 даетъ отчетливое представленіе объ этомъ аппаратѣ

При опредѣленіи сивушнаго масла скала закрѣпляется въ штативъ, дающій возможность при помощи винта поднимать и опускать скалу на самыя незначительныя разстоянія. Относительно процедуры опредѣленія Траубе даетъ слѣдующія предписанія: «изслѣдуемый [1]) винный спиртъ, или водка, или при большихъ содержаніяхъ экстративныхъ и сахаристыхъ веществъ, дестиллятъ этихъ жидкостей разбавляютъ водою такъ, чтобы уд. вѣсъ ихъ соотвѣтствовалъ 20%

---

[1]) Ueber den Gebrauch des Traubeschen Capillarometeres zur Bestimmung des Fuselöls—наставленіи приложенномъ къ аппарату.

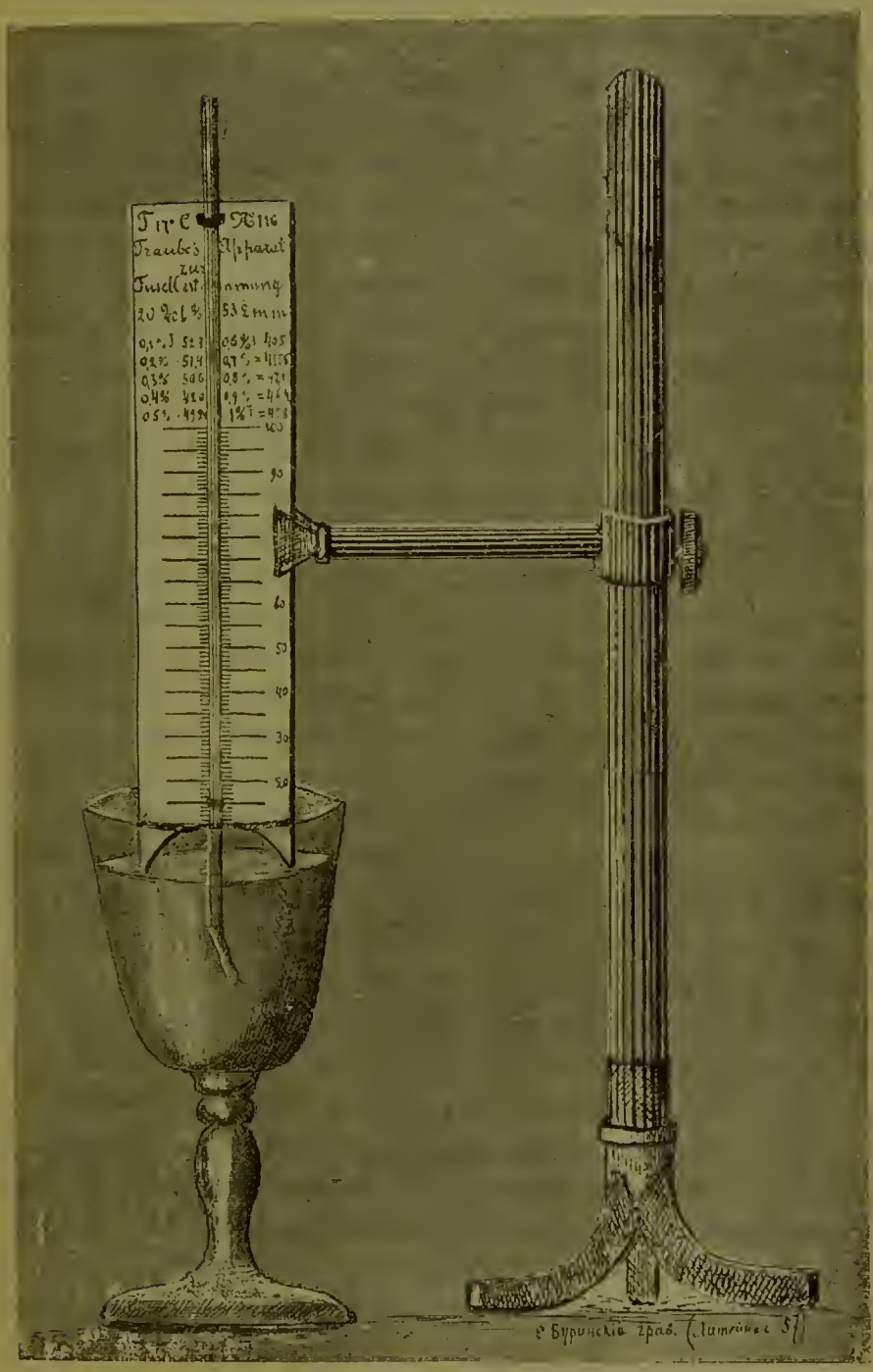


Рис. 9. Капилляриметръ Траубе.
(Увелич. $^1/_2$ нат. величины).

содержанію виннаго спирта, т. е. уд. вѣсъ долженъ равняться 0,97626. Растворъ спирта такой концентраціи наливаютъ въ небольшой стаканчикъ, затѣмъ въ жидкость опускается закрѣпленная и перпендикулярно установленная въ штативѣ скала до тѣхъ поръ, чтобы заостренныя части коснулись поверхности жидкости; это при нѣкоторомъ навыкѣ и упражненіи достигается легко и производится точно. Послѣ этого жидкость посредствомъ рта два, три раза медленно поднимается въ трубку и затѣмъ, по истеченіи 10—60 секундъ, отсчитываютъ высоту нижняго края мениска. Слишкомъ продолжительнаго ожиданія при отсчитываніи нужно избѣгать, точно также нужно остерегаться, чтобы при всасываніи въ трубку не попало слюны. Эмпирически вычисленная и обозначенная на каждомъ аппаратѣ, температура представляетъ температуру, изслѣдуемаго на сивушное масло, разведеннаго (20%) спирта. Для точности показаній аппарата нужно обращать большое вниманіе на то, чтобы стѣнки капиллярной трубки были сухи и безукоризненно чисты. Для этой цѣли трубка передъ употребленіемъ и послѣ употребленія промывается несодержащей ныли водой и алкоголемъ и, время отъ времени, азотной кислотою, а затѣмъ высушивается посредствомъ продуванія очищеннаго и высушеннаго надъ сѣрной кислотою слабаго тока воздуха.

При поправкахъ на температуру, Траубе предлагаетъ для каждаго градуса Цельсія *выше* температуры, обозначенной на скалѣ, изъ высоты столба *вычитать* 0,19 мм. и ту-же величину *прибавлять*, когда температура воздуха, въ которомъ производится изслѣдованіе, *ниже* температуры, обозначенной на аппаратѣ.

Обращеніе съ аппаратомъ Траубе, согласно данному имъ предписанію, представляется дѣломъ крайне несложнымъ и простымъ, но въ этомъ предписаніи есть такого рода неясность, которая, если буквально слѣдовать предписанію Траубе, какъ увѣряетъ профессоръ Зелль [1]), должна повести къ крайне грубымъ ошибкамъ. Неясность эта относится къ обозначенію величинъ, вычитаемыхъ изъ высоты столба, или, наоборотъ, прибавляемыхъ къ послѣдней въ тѣхъ случаяхъ, когда температура воздуха помѣщенія, въ которомъ производится изслѣдованіе, не совпадаетъ съ температурою, на аппаратѣ обо-

---

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte. Vierter Band. 1888.

значенною. По произведеннымъ въ Gesundheitsamt'ѣ опытамъ было установлено, что высота столба въ капиллярной трубкѣ остается долгое время безъ колебаній, если комнатная температура не измѣняется; температура же изслѣдуемой жидкости не имѣетъ особаго значенія. Далѣе, по тѣмъ же опытамъ Зелля, оказалось, что съ *повышеніемъ* комнатной температуры высота столба *не повышается*, а *понижается;* при *пониженіи* же температуры комнатнаго воздуха высота капиллярнаго столба *повышается*, а *не понижается*. Такимъ образомъ изъ этихъ опытовъ очевидно слѣдуетъ, что для полученія нормальной высоты столба въ капилляриметрѣ нужно производить какъ разъ обратное дѣйствіе, чѣмъ то, которое предписываетъ Траубе, т. е. при температурѣ выше, чѣмъ указанная на скалѣ, надо *прибавлять* къ высотѣ столба извѣстныя величины, а никакъ *не вычитать;* при температурѣ же ниже, чѣмъ на скалѣ, надо *вычитать* тѣ же величины, а *не прибавлять*. Эти искомыя величины, которыя нужно вычитать или прибавлять къ высотѣ столба, полученнаго при температурахъ воздуха, не совпадающихъ съ указанною на скалѣ, легко можно добыть путемъ практическаго опыта. Зелль опредѣлилъ эти величины слѣдующимъ образомъ [1]): если высота столба 20% алкоголя, при нормальной температурѣ аппарата (17° Ц.) полученная, равна 54,6 миллим. и, если затѣмъ при 25° Ц. тотъ же алкоголь далъ высоту столба = 53 мм.. т. е. на 1,6 мм. ниже столба, полученнаго при нормальной температурѣ, то очевидно разница въ повышеніи комнатной температуры на 8° Ц. соотвѣтствуетъ пониженію столба на 1,6 мм. Раздѣляя это число на 8, получимъ для каждаго градуса величину пониженія столба равную 0,2 мм., которую нужно прибавлять на каждый градусъ комнатной температуры въ тѣхъ случаяхъ, когда она превышаетъ температуру, обозначенную на аппаратѣ.

Для подтвержденія точности этой величины, Зелль [2]) приводитъ слѣдующіе результаты наблюденій, произведенныхъ имъ съ капилляриметромъ при различныхъ температурахъ, а именно: въ капилляриметрѣ, въ которомъ 20% алкоголь давалъ высоту столба = 54,6 мм.,

---

[1]) Cit. ibid.

[2]) Cit. ibid.

тотъ же алкоголь при слѣдующихъ температурахъ далъ такія высоты столба:

при	22°	Ц.	высота	столба	=53,6	мм.,	отсюда	53,6+5.0.2 =53 6+1 0=54.6
»	20°	»	»	»	=54	»	»	54 +3.0,2 =54 +0,6=54 6
»	19°	»	»	»	=54,2	»	»	54,2+2.0,2 =54,2+0,4=54,6
»	18,5°	»	»	»	=54,3	»	»	54,3+1 5.0 2=54,3+0,3=54,6
»	15°	»	»	»	=55	»	»	55 −2 0.2 =55 −0,4=54,6
»	12,5°	»	»	»	=55.5	»	»	55,5−4.5.0,2=55 5−0,9=54,6
»	10°	»	»	»	=56	»	»	56 −7.0,2 =56 −1,4=54.6

Провѣрку предложенной Траубе скалы содержанія сивушнаго масла, по высотѣ столба въ капиллярной трубкѣ, Зелль [1]) производилъ такимъ образомъ: прежде всего установленъ былъ базисъ, соотвѣтствующій высотѣ столба въ капиллярной трубкѣ, получаемаго отъ 20% спирта, совершенно свободнаго отъ какихъ бы то ни было постороннихъ примѣсей; послѣ этого къ литру раствора этого чистаго 20% алкоголя былъ прибавленъ 1 куб. сант. чистаго амиловаго спирта; полученная смѣсь показывала уд. вѣсъ = 0,9762, соотвѣтствующій 20,06% спирта. Чтобы теперь изъ этого раствора получить смѣсь, ровно соотвѣтствующую 20% раствору, оказалось нужнымъ къ 1,000 куб. сант. прибавить 3 куб. сант. воды. Такимъ образомъ въ 1003 куб. сант. полученной жидкости заключался 1 куб. сант. амиловаго спирта, или въ 100 куб. сант. 0,0997 куб. сант. амиловаго спирта. Такой растворъ далъ въ капилляриметрѣ высоту столба при 18,5° Ц.=53,3 мм., или при 17° Ц.=53,6 мм. Послѣднее число получается по пропорціи: $1 : 0,2 = 1,5 : x$. $x = 0.3$.

Такъ какъ чистый 20% алкоголь даетъ высоту столба при 17° Ц. = 54,6 милл., то, очевидно, что содержаніе амиловаго спирта, въ количествѣ 0,0997%, понижаетъ высоту столба на 1 мм. Чтобы вычислить пониженіе столба, точно соотвѣтствующее содержанію амиловаго спирта = 0,1%, нужно составить такого рода пропорцію: 0,0997% : 1,0 = 0,1% : x; $x = 1.003$, т. е. содержаніе амиловаго спирта = 9,1% понижаетъ высоту столба на 1,003 мм.

Экспериментируя затѣмъ съ 20% алкоголемъ, заключающимъ въ

---

[1]) Cit. ibid.

себѣ: 0.2%, 0,3%, 0,4%, 0,5% амиловаго спирта, Зелль [1]) получилъ пониженіе столба на слѣдующія высоты:

0,1%	амилов.	алкоголя	понижаетъ	выс.	столба	на	1,003 мм.
0,2	»	»	»	»	»	»	2,001 »
0,3	»	»	»	»	»	»	3,002 »
0,4	»	»	»	»	»	»	3,9899 »
0,5	»	»	»	»	»	»	4,9807 »

т. е. послѣдовательныя прибавки 0,1% амиловаго спирта даютъ слѣдующій рядъ пониженій высоты столба:

1) 1,003 миллиметра.

2) $\frac{2,001}{2} = 1,0005$ мм.

3) $\frac{3,002}{3} = 1,0007$ мм.

4) $\frac{3,9899}{4} = 0,9975$ мм.

5) $\frac{4,9807}{5} = 0,9961$ мм.

Разница между maximum и minimum этихъ чиселъ 1,003—0,9961= 0,0069 т. е. не превышаетъ 0,007 и, сама по себѣ, представляется величиной на столько ничтожной, что ее нѣтъ никакой возможности отсчитать на аппаратѣ, вслѣдствіе чего при практическихъ изслѣдованіяхъ величина эта можетъ быть вполнѣ игнорирована. Въ виду этого соображенія, Зелль для аппарата, съ которымъ онъ работалъ, принимаетъ, что содержаніе амиловаго спирта = 0,1% понижаетъ высоту столба на 1 миллиметръ. Основываясь на такихъ данныхъ, Зелль для аппарата № 118 вычислилъ слѣдующую табличку, въ которой показаны высоты столба, соотвѣтствующія тому или другому содержанію сивушнаго масла въ изслѣдуемомъ 20% алкоголѣ.

Содержаніе амилов. алкоголя въ %.	Высота капиллярнаго столба въ аппаратѣ № 118.
0,0%	54,6
0,1	53,6
0,2	52,6
0,3	51.6
0.4	50.6
0,5	49,6

[1]) Cit. ibid.

На основаніи этой таблицы легко вычислить другую таблицу, удобную для практическихъ цѣлей, въ которой могутъ быть показаны высоты столба, соотвѣтствующія уже не 0,1%, а 0,01% сивушнаго масла. Вычисленіе будетъ произведено такъ: если пониженіе на 1 мм. соотвѣтствуетъ содержанію 0,1% амиловаго спирта, то 0,1 мм. будетъ соотвѣтствовать 0,01% сивушнаго масла. Слѣдовательно высота столба при 17° Ц въ аппаратѣ № 118.

54,6	мм.	соотвѣтств.	содержан.	амил.	спирт.	0,00%
54,5	»	»	»	»	»	0,01
54,4	»	»	»	»	»	0,02
54,3	»	»	»	»	»	0,03
54,2	»	»	»	»	»	0,04
54,1	»	»	»	»	»	0,05
54,0	»	»	»	»	»	0,06
53,9	»	»	»	»	»	0,07
53,8	»	»	»	»	»	0,08
53,7	»	»	»	»	»	0,09
53,6	»	»	»	»	»	0,10
53,5	»	»	»	»	»	0,11

и т. д.

Способъ, принятый Зеллемъ, для вычисленія содержанія сивушнаго масла въ водкѣ, при примѣненіи 20% раствора ея въ капилляриметрѣ, представляетъ собою рѣзкую разницу съ тѣми числами, которыя даетъ для того же аппарата Траубе. Какъ видно изъ скалы, показанной на рисункѣ того аппарата, съ которымъ работалъ Зелль, пониженія капиллярнаго столба, соотвѣтствующія содержанію сивушнаго масла, представляются въ такомъ видѣ:

Температура 17° Ц. № 18.

			Разность въ высотахъ столба, соотвѣтств. каждой 0,1% амиловаго спирта.
20% алкоголь даетъ высоту столба		= 53,2 мм.	0
съ 0,1%	амил. спирта	= 52,3 »	0,9 мм.
» 0,2	» »	= 51,4 »	0,9 »
» 0,3	» »	= 50,6 »	0,8 »
» 0,4	» »	= 49,9 »	0,7 »

съ 0,5	амиловаго	спирта	= 49,25 мм.	0,65 мм.
» 0,6	»	»	= 48,5 »	0,75 »
» 0,7	»	»	= 47,85 »	0,65 »
» 0,8	»	»	= 47,1 »	0,75 »
» 0,9	»	»	= 46,4 »	0,7 »
» 1	»	»	= 45,8 »	0,6 »

Сопоставляя эту скалу съ цифрами вышеприведенной таблицы, вычисленной, на основаніи опытовъ, Зеллемъ, находимъ совершенно разныя цифры.

Вѣроятно, благодаря неправильности этихъ цифръ, которыя далъ Траубе для своего аппарата, послѣдній и вызвалъ такіе неудачные результаты, которые были получены изслѣдователями, работавшими съ этимъ аппаратомъ. Такъ на ежегодномъ съѣздѣ баварскихъ аналитиковъ, занимающихся изслѣдованіемъ пищевыхъ продуктовъ, объ этомъ аппаратѣ въ 1887 г. однимъ изъ членовъ съѣзда Майргоферомъ относительно способовъ Резе и Траубе было сдѣланы такого рода заявленія [1]):

Докладчикъ Майргоферъ высказался за методу Резе, какъ наиболѣе точную и не особенно связанную съ трудностями при производствѣ изслѣдованія. Главнымъ преимуществомъ этого метода Майргоферъ считаетъ то обстоятельство, что присутствіе многихъ углеродистыхъ веществъ, встрѣчающихся въ водкахъ, въ видѣ эфирныхъ маслъ, не вліяютъ на точность получаемыхъ результатовъ. Что же касается метода Траубе, то наиболѣе существенной недостатокъ этого метода Майргоферъ видитъ въ томъ, что весьма мало замѣтныя побочныя вліянія, въ родѣ незначительнаго помутнѣнія изслѣдуемой жидкости, слѣдовъ влажности въ трубкѣ, весьма рѣзко вліяютъ на показанія инструмента и затѣмъ, что также должно быть отнесено къ существеннымъ недостаткамъ капилляриметрическаго метода Траубе. другія углеродистыя вещества алкогольнаго ряда также вліяютъ существеннымъ образомъ на показанія инструмента Вслѣдствіе этого

[1]) Bericht über die Versammlung der freien Vereinigung Bayericher Vertreter der angewadten Chemie. № 6. 1888.

къ полученнымъ съ помощью капилляриметра результатамъ приходится относиться съ нѣкоторымъ сомнѣніемъ и прибѣгать къ контрольнымъ изслѣдованіямъ. Въ виду указанныхъ соображеній Майргоферъ рѣшительно высказался за методъ Резе и противъ капилляриметрическаго метода Траубе, съ чѣмъ, повидимому, согласились и присутствовавшіе на собраніи члены, изъ которыхъ нѣкоторые, какъ напр. Гильгеръ, Зелль могутъ считаться вполнѣ компетентными въ данномъ вопросѣ.

Приводя мнѣніе названныхъ авторовъ, я долженъ однакоже оговориться, что Штутцеръ и Рейтмеръ [1]), провѣряя этотъ аппаратъ, получили, какъ это будетъ приведено дальше, числа, близко стоящія къ тѣмъ числамъ, которыя были получены этими же авторами при помощи метода Резе. Наиболѣе существенное возраженіе, которое ставитъ капилляриметрической методѣ Зелль заключается въ томъ, что при ней для полученія отсчитываемыхъ величинъ приходится работать съ жидкостями, разводимыми до 20% содержанія этиловаго спирта, причемъ, по необходимости, приходится разводить и содержащееся въ водкѣ сивушное масло, что, въ свою очередь необходимо должно вліять на точность получаемыхъ результатовъ. Если же взять 30% смѣсь для того, чтобы не разводить изслѣдуемой водки, то также трудно будетъ отсчитываніе и въ этомъ случаѣ, ибо болѣе или менѣе значительное содержаніе сивушнаго масла будетъ маскироваться тѣмъ, что болѣе концентрированный спиртъ уже самъ по себѣ даетъ и болѣе низкія высоты капиллярнаго столба, такъ какъ изъ трехъ жидкостей, какъ сказано объ этомъ выше, воды, этиловаго и амиловаго спиртовъ—высшій столбъ получается отъ воды и, слѣдовательно, чѣмъ меньше содержаніе этой послѣдней, тѣмъ высота столба будетъ ниже.

Аппаратъ, съ которымъ я производилъ свои опыты для количественнаго опредѣленія сивушнаго масла въ водкѣ по капилляриметрическому методу, имѣлъ слѣдующую скалу.

---

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie 1887.

Температура 18° Ц.—Аппаратъ № 101.

Амиловый спиртъ		Миллиметр.	Разность въ высот. столба соотв. 0,1% амилов. спирта.
	20% чистая алког. смѣсь даетъ выс. стол.	51,2	0
съ 0,1% ам. сп.	» » » » » »	50,3	0,9
» 0,2 »	» » » » » »	49,5	0,8
» 0,3 »	» » » » » »	48,75	0,75
» 0,4 »	» » » » » »	48,0	0,75
» 0,5 »	» » » » » »	47,35	0,65
» 0,6 »	» » » » » »	46,65	0,70
» 0,7 »	» » » » » »	46,0	0,65
» 0,8 »	» » » » » »	45,3	0,7
» 0,9 »	» » » » » »	44,7	0,6
» 1 »	» » » » » »	44,4	0,3

При опытахъ съ этимъ аппаратомъ № 101 у меня получились слѣдующіе результаты:

Первый рядъ опытовъ.

Для опытовъ этихъ была приготовлена порція изъ 360 куб. сант. 96% чистаго виннаго спирта и 1470 куб. сант. дестиллированной воды. Уд. вѣсъ этой смѣси по вѣсамъ Вестфаля при 15° Ц= 0,9762. Взявъ въ колбу 100 куб. сант. такимъ образомъ приготовленный смѣси, пипеткой, раздѣленной на $^1/_{10}$ куб. сант., я вводилъ сюда опредѣленныя количества амиловаго спирта и на вѣсахъ Вестфаля снова опредѣлялъ уд. вѣсъ этой новой порціи, дабы добавленіемъ воды довести его до 0,9762.

Температура 18° Цельсія.			Нормальн. скала.
	Амилов. спиртъ.	Полученная высота столба при опытахъ.	
20% алкогольная смѣсь	съ 0%	51,4 51,2. 51,2. 51,2. 50,6	51,2
» » »	» 0,1	50,3. 50,3. 50,3. 50,3	50,3
» » »	» 0,2	49,5. 49,5. 49.5. 49,5	49,5
» » »	» 0,3	48,7. 48,7. 48,7. 48,5	48,75
» » »	» 0,4	48,0. 48,0. 48.0. 48,0	48,0
» » »	» 0.5	47,5. 47,3. 47.3. 47,3	47,35
» » »	» 0,6	47,0. 46,5. 46,5. 46,5	46,65
» » »	» 0,7	46,2. 46,0. 45,5. 45,5	46,0
» » »	» 0,8	45,5. 45,0. 45,0 45,0	45,3
» » »	» 0,9	44,6. 44,5. 44,5. 44,3	44,7
» » »	» 1	44,4. 44,2. 44,0. 44,0	44,4

Производя опыты, я поднималъ жидкость нѣсколько разъ и записывалъ цифры въ томъ порядкѣ, въ какомъ онѣ получались послѣ каждаго поднятія—по истеченіи одной минуты. Отсчитываніе высоты столба производилось мною при посредствѣ лупы, ибо вслѣдствіе весьма малыхъ разстояній между полумиллиметрами и тонкости линій, обозначающихъ дѣленія, отсчитывать эти дѣленія простымъ глазомъ, по меньшей мѣрѣ, крайне затруднительно. Наблюдая за самымъ паденіемъ столба въ опытахъ съ порціями, содержавшими амиловый спиртъ отъ 0,1% до 0,5%, или даже 0,6%, можно было видѣть какъ быстрое паденіе столба моментально и почти безъ колебаній прекращалось противъ той цифры, которою на скалѣ выражалось количество амиловаго спирта, соотвѣтствующее содержанію его въ испытуемой порціи. Далеко нельзя сказать того же самаго про опыты съ содержаніемъ амиловаго спирта отъ 0,7% до 1% включительно. Здѣсь наблюдались весьма замѣтныя колебанія съ наклонностію капиллярнаго столба опускаться ниже цифръ, обозначенныхъ на табличкѣ скалы. Повторенные опыты съ тѣми же жидкостями, при температурѣ воздуха въ предѣлахъ 17°—18° Ц., давали въ общемъ тѣ же цифры, которыя приведены выше для температуры воздуха въ 18° Ц.

Такимъ образомъ, въ первомъ рядѣ моихъ опытовъ съ капилляриметромъ № 101 при температурѣ воздуха 18° Ц., получились цифры вполнѣ совпадающія съ нормальною скалою при опытахъ съ содержаніемъ амиловаго спирта въ 20% алкоголѣ отъ 0,1% до 0,5%; при содержаніи же амиловаго спирта, въ количествахъ отъ 0.7% до 1% включительно, получившіяся цифры или приблизительно совпадали съ нормальною скалою, или обозначали высоту капиллярнаго столба замѣтно ниже цифръ этой скалы.

Второй рядъ опытовъ.

Взято отдестиллированнаго при 78° Ц. спирта (удѣльнаго вѣса 0,8098) 260 куб. сант., дестиллированной воды—1025 куб. сант. Всей смѣси получилось 1255 куб. сант., удѣльный вѣсъ ея, по вѣсамъ Вестфаля, при 15° Ц. = 0,9762. Пикнометръ: 29,219 — 9,100 = = 20,119 : 20,613 = 0,9760.

Опыты эти были произведены при температурѣ воздуха 23°—24° Ц., т. е. превышающей температуру моего аппарата на 5°—6° Ц. Рядъ цифръ, полученныхъ мною при этихъ условіяхъ, далъ мнѣ результаты весьма неопредѣленные даже и послѣ поправокъ на температуру. Получаемыя показанія капилляриметера сильно затемнялись при поправкѣ на температуру указаніями Траубе—вычитать 0,19 мм. на каждый градусъ Цельсія, когда температура воздуха выше температуры обозначенной на скалѣ. Эти мои опыты произведены были, когда мнѣ не была еще извѣстна доказанная Зеллемъ ошибка Траубе относительно поправки на температуру въ капилляриметерѣ въ тѣхъ случаяхъ, когда температура воздуха бываетъ выше, или ниже температуры, обозначенной на аппаратѣ, но я уже и въ то время имѣлъ основанія подозрѣвать эту ошибку. Производя свои опыты одновременно и съ другимъ аппаратомъ Траубе—сталагмометеромъ, о которомъ рѣчь будетъ ниже, я имѣлъ возможность убѣдиться, что упомянутый аппаратъ даетъ тѣмъ большее число капель, чѣмъ выше температура воздуха, на что указываетъ и самъ Траубе. Высокая температура дѣйствуетъ на сталагмометеръ, думалъ я, въ одномъ направленіи съ амиловымъ спиртомъ, т. е. увеличиваетъ число капель. Амиловый спиртъ, какъ извѣстно, понижаетъ капиллярный столбъ въ волосныхъ трубкахъ, а слѣдовательно, также, по моему заключенію, должна дѣйствовать на капилляриметеръ и высокая температура воздуха, т. е. понижать капиллярный столбъ, такъ какъ оба аппарата устроены на одномъ и томъ же принципѣ. Профессоръ Зелль, какъ указано выше, доказалъ опытами, что при высокихъ температурахъ капиллярный столбъ 20% смѣси понижается, а при низкихъ—повышается.

Чтобы убѣдиться въ этомъ фактически, въ началѣ текущаго года, когда мои изслѣдованія по вопросу о способахъ опредѣленія сивушнаго масла въ водкѣ, на основаніи физическихъ свойствъ спиртовъ, входящихъ въ составъ этого масла, были уже окончены—я произвелъ новый рядъ опытовъ съ капилляриметеромъ, давшій мнѣ слѣдующіе результаты:

Взято химически чистаго виннаго спирта 96% крѣпости 125 кубическихъ сантиметровъ, дестиллированной воды 430 кубическихъ сантиметровъ. Удѣльный вѣсъ смѣси, по Вестфалю, при 15°, равнялся 0,9762.

Нормальн. скала.		Амилов. спиртъ.	Темпер.	Показанія аппарата.	Поправка на t° по Зеллю.	Послѣ поправки на температуру.
51,2	20°/₀ алког. съ	0°/₀	14° Ц.	52,2; 52 2; 52; 52	— 0,2.4	51,4; 51,4; 51.2; 51,2
50,3	» »	0,1	16	51; 51; 50,8; 50,8	— 0,2 2	50,6; 50,6; 50,4; 50,4
48,0	» »	0,5	16	49; 49; 48,5; 48,5	— 0,2.2	48,5; 48,5: 48.1; 48,1
44,4	» »	1	14	45. 45. 45	— 0,2.4	44,2; 44,2; 44 2

Такимъ образомъ фактически и мнѣ пришлось убѣдиться въ справедливости поправки на температуру по указаніямъ Зелля, при чемъ и въ этихъ опытахъ цифры показаній аппарата оказались приблизительно только точными по отношенію къ цифрамъ скалы его.

Третій рядъ опытовъ.

30°/₀ алкогольная смѣсь.

Взято отдестиллированнаго при 78° Ц. виннаго спирта (удѣльнаго вѣса 0,8098) 415 куб. сант., дестиллированной воды—950 куб. сант. Удѣльный вѣсъ смѣси, по вѣсамъ Вестфаля, при 15°Ц. = 0,9656. Опыты съ этой смѣсью были произведены при температурѣ воздуха 17°—19° Ц.

Чист. 30°/₀ алк. смѣсь дала выс. ст.					44.4
съ 0,1°/₀ ам. сп.	»	»	»	»	43.8
» 0,2	»	»	»	»	43.1
» 0,3	»	»	»	»	42,6
» 0,4	»	»	»	»	42,1
» 0,5	»	»	»	»	41,7
» 0,6	»	»	»	»	41,3
» 0,7	»	»	»	»	40.9
» 0,8	»	»	»	»	40,5
» 0,9	»	»	»	»	40,0
» 1	»	»	»	»	39,5

Профессоръ Зелль [1]) на своемъ аппаратѣ получилъ слѣдующія цифры, выражающія высоту капиллярнаго столба:

[1]) Arbeiten ausbem Kaiserlichen Gesundheitsamte, viertel Band 1888.

Процентъ содержанія амил. спирта въ 30% алк.	Высота столба при 17° Ц.
0,0	46,4
0,1%	45,9
0,2%	45,4
0,3%	44,9
0,4%	44,4
0,5%	43,9

Въ опытахъ Зелля съ каждымъ послѣдовательнымъ увеличеніемъ амиловаго спирта въ 30% алкоголѣ на 0,1% высота капиллярнаго столба падаетъ ровно на 0,5 мм. Въ моихъ опытахъ эти величины колеблются въ предѣлахъ 0,4—0,7 мм.

Относительно чувствительности капилляриметера къ спиртамъ амиловому, изобутиловому, пропиловому и этиловому въ 20% алкогольной смѣси, результаты произведенныхъ мною съ этою цѣлью опытовъ видны въ слѣдующей таблицѣ:

20% алкоголь	+ 1% амиловаго спирта	даетъ	выс.	стоб.	44,4	мм.
»	»	+ 2,5% изобутил.	»	»	»	»	44,4	»
»	»	+ 5,6% пропилов.	»	»	»	»	44,4	»
»	»	+ 10% этилов. (30% алк.).		»	»	44,4	»

Слѣдовательно этиловый спиртъ сравнительно съ амиловомъ вліяетъ на высоту капиллярнаго столба въ 10 разъ слабѣе, о чемъ говоритъ и Траубе въ своемъ наставленіи, приложенномъ при аппаратѣ. Сравнительное вліяніе прочихъ спиртовъ видно изъ таблицы.

Закончивъ свои изслѣдованія съ капилляриметеромъ, я долженъ сдѣлать слѣдующее заключеніе о примѣненіи этого аппараата къ практикѣ для количественнаго опредѣленія сивушнаго масла въ водкѣ:

1) При температурѣ воздуха нормальной для аппарата я получилъ результаты относительно точные.

2) При температурахъ воздуха выше той, которая обозначена на аппаратѣ, полученные результаты оказались неопредѣленными и при поправкѣ на температуру.

3) При температурахъ воздуха ниже нормальной для аппарата, полученныя цифры только приближались къ обозначенной на немъ скалѣ.

На основаніи этихъ выводовъ и тщательныхъ изслѣдованій Зелля, указавшаго на невѣрность цифръ на табличкѣ аппарата, данной Траубе—при практическомъ примѣненіи капилляриметера нужно руководиться указаніями профессора Зелля, а именно: игнорируя табличку аппарата, выражающую пониженія капиллярнаго столба, соотвѣтствующія тому или другому содержанію сивушнаго масла, нужно опредѣлить предварительно базисъ для чистыхъ 20% и 30% алкоголя и той температуры воздуха, которая обозначена на аппаратѣ. Пониженіе капиллярнаго столба испытуемой смѣси, въ 20% ея концентраціи, на каждый миллиметръ ниже этого базиса будетъ соотвѣтствовать 0,1% сивушнаго масла; тоже пониженіе въ 30% алкоголѣ соотвѣтствуетъ количеству сивушнаго масла = 0,2%. Указывая такого рода пріемъ для составленія таблицы для капилляриметера, я основываюсь на данныхъ Зелля, не утверждая, что полученныя для каждаго капилляриметера числа будутъ тождественны съ числами вышеприведенной таблицы, вычисленной Зеллемъ для аппарата № 118.

Точность концентраціи испытуемой спиртовой смѣси, доводимой до 20% крѣпости, строгая чистота и сухость стѣнокъ волосной трубки (что не легко соблюдать), колебанія температуры въ той средѣ, гдѣ производится изслѣдованіе, равномѣрное и точное въ каждомъ случаѣ опусканіе скалы для соприкосновенія ея заостренныхъ концовъ съ поверхностью испытуемой жидкости—суть тѣ непремѣнныя условія, на которыя должно быть обращено тщательное вниманіе изслѣдователя, ибо каждое изъ нихъ, взятое въ отдѣльности, вліяетъ на высоту капиллярнаго столба весьма рѣзко. Такая чувствительность аппарата къ многимъ внѣшнимъ условіямъ дѣйствительно колеблетъ увѣренность въ точности результатовъ, получаемыхъ въ каждомъ случаѣ изслѣдованія и вынуждаетъ прибѣгать къ контрольнымъ изслѣдованіямъ.

б) Сталагмометеръ.

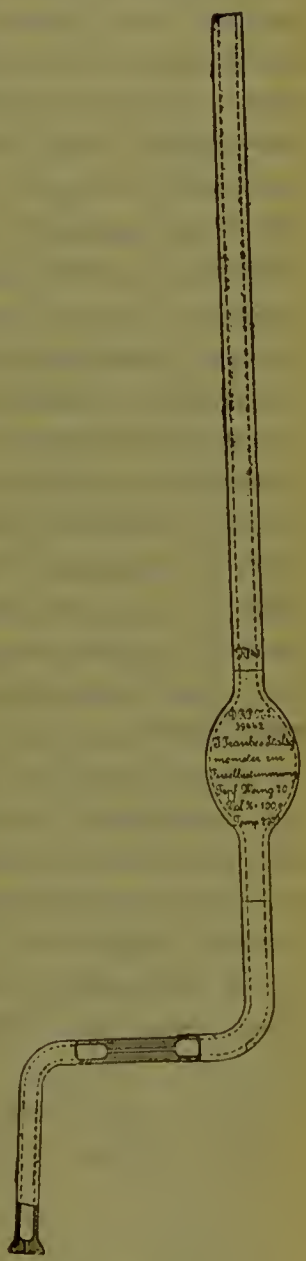
Принципъ сталагмометрическаго метода, который давно уже былъ примѣненъ на практикѣ Дюкло [1]), а также Гагеномъ и Кине для количественнаго опредѣленія алкоголя въ водкѣ, въ своихъ основа-

---

[1]) Sell.

ніяхъ совершенно тождественъ съ капиллярнметрическимъ методомъ. Вслѣдствіе чего, если изъ одной и той же капиллярной трубки, или изъ описаннаго ниже капле-аппарата будемъ выкапывать воду, этиловый и амиловый спирты, то вода дастъ наименьшее количество капель, амиловый спиртъ наибольшее, этиловый же будетъ занимать середину. Смѣсь этиловаго спирта и воды, имѣющая опредѣленный уд. вѣсъ, будетъ давать постоянно опредѣленное количество капель, если выкапывать опредѣленный объемъ этой смѣси. Если же въ этой смѣси будетъ находиться большее или меньшее количество амиловаго спирта, то изъ того же самаго объема смѣси получится бо́льшее количество капель.

Рис. 10.



Сталагмометеръ Траубе.

Для практическаго примѣненія этихъ принциповъ Траубе предложилъ аппаратъ, названный сталагмометеромъ (отъ слова σταλαγμος — капля), который имѣетъ форму, показанную на рисункѣ № 10. Аппаратъ этотъ представляетъ собою трубку, имѣющую въ діаметрѣ 5 мм., которыя на своемъ продолженіи дѣлаетъ эллипсоидное расширеніе, затѣмъ два прямоугольныхъ изгиба и оканчивается кругообразной, шлифованной плоскостію, чрезъ которую проходитъ капиллярное отверстіе, образуемое нижнимъ концемъ трубки. Въ горизонтальномъ изгибѣ трубки впаяна волосная трубка 16 миллиметровъ длины. Кромѣ того, вверху и внизу отъ эллипсоиднаго расширенія, поставлены двѣ мѣтки, которыя отграничиваютъ собою опредѣленный объемъ.

Практическое выполненіе съ помощію этого метода, согласно наставленію Траубе,

производится такимъ образомъ [1]): «вывѣреннымъ термометромъ измѣряется температура комнатнаго воздуха. Испытуемая жидкость, налитая въ стаканчикъ, должна имѣть точную 20% концентрацію. Если концентрація спирта не соотвѣтствуетъ 20%, то можно сдѣлать поправку, если обратить вниманіе на то, что 1% этиловаго спирта приблизительно соотвѣтствуетъ 0,1% амиловаго алкоголя. Изъ стаканчика жидкость высасывается въ аппаратъ ртомъ, или насосомъ снизу вверхъ. Когда посредствомъ повторныхъ всасываній будетъ достигнуто, что при установкѣ нижняго мениска жидкости на верхней мѣткѣ, начинаетъ формироваться капля, производятъ счисленіе, опредѣляя количество капель въ объемѣ между двумя мѣтками. При нѣкоторомъ навыкѣ можно отсчитывать 0,2 капли. При употребленіи аппарата нужно обращать вниманіе на то, чтобы скорость истеченія не измѣнялась существенно отъ насѣданія пыли въ самую трубку, или предъ отверстіемъ, находящимся на концѣ трубки—въ кругломъ шлифованномъ расширеніи ея. Точно также поверхность, на которой формируется капля, должна содержаться возможно чище. Если предъ началомъ счисленія въ каплѣ находится пузырекъ воздуха, то онъ долженъ быть удаленъ. Всякія сотрясенія въ комнатѣ, которыя могли бы вызвать слишкомъ быстрое паденіе капли, должны быть избѣгаемы. Теперь производятъ два наблюденія: одно съ чистымъ 20% алкоголемъ, другое—съ алкоголемъ, изслѣдуемымъ на сивушное маслѣ также 20% крѣпости и изъ разницы въ количествѣ капель заключаютъ по таблицѣ о количествѣ сивушнаго масла. Если же хотятъ сберечь время на изслѣдованіе съ чистымъ алкоголемъ, то производятъ высчитываніе по количеству капель, выгравированномъ въ аппаратѣ для чистаго 20% алкоголя и обращаютъ вниманіе на температуру комнатнаго воздуха. Если температура воздуха будетъ выше той, которая показана на аппаратѣ, то на каждый градусъ Ц. и каждыя 30 капель вычитаютъ 0,1 капли, поступая наоборотъ, когда температура будетъ ниже указанной на аппаратѣ.

Вотъ таблица, которую даетъ Траубе для сталагмометера:

---

[1]) Ueber den Gebrauch von J. Traube's Stalagmometer für Fuselbestimmung—приложеніе къ аппарату.

При	темп.	20° Ц.	20%	алкоголь		дастъ	100	кап.
„	„	„	„	съ 0,1%	сив. масл.	„	101,8	„
„	„	„	„	„ 0,2%	„	„	103,6	„
„	„	„	„	„ 0,3%	„	„	105,0	„
„	„	„	„	„ 0,4%	„	„	106,3	„
„	„	„	„	„ 0,5%	„	„	107,5	„
„	„	„	„	„ 0,6%	„	„	108,5	„
„	„	„	„	„ 0,7%	„	„	109,9	„
„	„	„	„	„ 0,8%	„	„	111,5	„
„	„	„	„	„ 0,9%	„	„	113,5	„
„	„	„	„	„ 1%	„	„	114,7	„

При практическомъ примѣненіи этого метода Зеллемъ [1]) сдѣланы были слѣдующія усовершенствованія: во-1-хъ, приспособленіе для точнаго установленія уровня жидкости на верхней мѣткѣ и, во-2-хъ, для отсчитыванія дробныхъ частей послѣдней капли, что, какъ видно изъ вышеприведенной таблицы Траубе, представляется необходимымъ для точныхъ вычисленій сивушнаго масла.

Точное установленіе жидкости на верхней мѣткѣ достигалось Зеллемъ прибавкой трубки съ плотнозапирающимся стекляннымъ краномъ и имѣющей одинаковый діаметръ съ трубкою аппарата. Эта добавочная трубка посредствомъ крѣпкаго каучуковаго кольца плотно соединялась съ верхнемъ концомъ сталагмометера. Къ добавочной трубкѣ съ краномъ прикрѣплялась еще другая, изогнутая подъ прямымъ угломъ, — съ надѣтой на нее длинной каучуковой трубкой. Все это приспособленіе дѣлалось для того, чтобы имѣть возможность посредствомъ всасыванія поднимать изслѣдуемую жидкость въ сталагмометеръ и затѣмъ, посредствомъ запиранія стекляннаго крана, точно устанавливать уровень этой жидкости на требуемомъ пунктѣ.

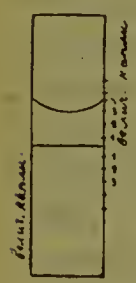
Послѣ установленія уровня жидкости на верхней мѣткѣ, скопившаяся на каплеобразовательной поверхности капля, или часть ея, срѣзывается толстой бумагой, или картой, послѣ чего отпирается кранъ и начинается отсчитываніе капель.

Что касается точнаго отсчитыванія дробныхъ частей капли, то въ этомъ отношеніи Зеллемъ сдѣлано существенное усовершенство-

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte Vierter Band 1888.

ваніе сталагмометера, дающее возможность точно отсчитывать не только десятую, но даже двадцатую часть капли. Эта возможность достигается посредствомъ нанесенія дѣленій кверху и книзу отъ нижней мѣтки, показывающихъ собою десятыя доли капли. Величина этихъ дѣленій наносится такимъ образомъ: всасываютъ въ сталагмометръ чистый 20% алкоголь какъ разъ только до уровня нижней мѣтки. Установивши на этомъ пунктѣ жидкость и срѣзавши картой часть капли съ каплеобразовательной поверхности, отпираютъ кранъ и спускаютъ изъ аппарата ровно одну каплю, послѣ чего снова запираютъ кранъ. Всасывая затѣмъ въ аппаратъ часть другой капли, начавшей формироваться на каплеобразовательной поверхности обратно въ аппаратъ и, снова запирая кранъ, измѣряютъ пространство между уровнемъ жидкости и нижней мѣткой, оставшееся свободнымъ, вслѣдствіе выпаденія капли, и дѣлятъ это пространство на 4 или 5 равныхъ частей; таковыя же дѣленія наносятъ и кверху отъ мѣтки. А такъ какъ пространство, занимаемое каплей по длинѣ трубки сталогмометера, равно 6,5 мм., то, очевидно, на такой длинѣ дробныя части капли легко могутъ быть отсчитываемы.

Рис. 11.



Самая процедура отсчитыванія послѣдней капли производится такимъ образомъ: давая стечь послѣдней цѣлой каплѣ, запираютъ кранъ въ то время, когда полагаютъ, что слѣдующая капля не будетъ составлять цѣлой капли. Послѣ этого всасываютъ съ каплеобразовательной поверхности, оставшуюся на ней, часть жидкости обратно въ аппаратъ и, теперь, по тѣмъ дѣленіямъ, которыя были нанесены на трубкѣ кверху отъ нижней мѣтки, вычисляютъ величину капли въ ея десятыхъ доляхъ. Слѣдующій рисунокъ № 11 показываетъ высоту жидкости въ трубкѣ выше нижней мѣтки = 0,3 капли.

Аппаратъ, съ которымъ я работалъ, былъ градуированъ такъ: 20% алкоголь, при температурѣ комнатнаго воздуха равной 20° Ц., даетъ 74,4 капли. По пропорціи: $74,4 : 100 = x : 101,8$, я вычислилъ слѣдующую таблицу для своего аппарата.

20% алкоголь			дастъ 74,4	капл.
»	съ 0,1% амил. сп.		» 75,6	»
»	» 0.2	»	» 77,0	»
»	» 0,3	»	» 78,1	»
»	» 0,4	»	» 79,0	»
»	» 0.5	»	» 80,0	»
»	» 0,6	»	» 80,7	»
»	» 0,7	»	» 81,7	»
»	» 0,8	»	» 83,0	»
»	» 0,9	»	» 84,1	»
»	» 1%	»	» 85,2	»

Опыты сталагмометеромъ я произвелъ со спиртовыми растворами 20%, 30% и 40% крѣпости. Для опытовъ съ первыми двумя растворами я употреблялъ тѣже порціи, которыя были приготовлены и для опытовъ съ вышеописаннымъ аппаратомъ-капилляриметеромъ. Первоначальные опыты со смѣсями всѣхъ концентрацій я старался производить при той температурѣ воздуха, которая была указана на аппаратѣ. Лѣтнее время года, когда производились эти опыты, давало полную возможность къ этому.

Первый рядъ опытовъ.

Взято чистаго виннаго спирта (удѣльнаго вѣса 0,812) 360 куб. сант., дестиллированной воды—1470 куб. сант., всей смѣси получено 1820 к. с. Удѣльный вѣсъ ея, по вѣсамъ Вестфаля, при 15° Ц. = 0,9762.

ТАБЛИЦА VII.

Нормальная скала при t. 20° Ц.		Получено эмпирически при 20° Ц.				
Чистый 20% алк.	74,4	74,4	74,4	74	74
» съ 0,1% ам сп.	75,6	75,5	75,5	75,5	75,5
» » 0.2 »	77	77	77	77	
» » 0,3 »	78,1	78	78	78	
» » 0,4 »	79,0	79	79	79	
» » 0,5 »	80,0	80.5	80	80	80
» » 0.6 »	80.7	81	81	81	

Чист. 20% алк. съ 0.7% ам. сп.	81,7	82	82	82			
» » 0,8 »	83	83	83	83			
» » 0,9 »	84,1	84	84	84			
» » 1% »	85,2	85,5	85	85	85		

Повторяемые опыты при температурѣ воздуха въ предѣлахъ 18°—21° Ц. не показывали существенныхъ измѣненій въ количествѣ капель. Отсчитываніе десятыхъ долей было дѣломъ нелегкимъ, требовало навыка и, во всякомъ случаѣ, могло давать результаты только приблизительно точные, ибо, въ то время, когда я производилъ свои опыты съ сталагмометеромъ, — усовершенствованія, сдѣланныя въ этомъ аппаратѣ профессоромъ Зеллемъ для точнаго отсчитыванія дробныхъ частей капли еще не были опубликованы и оставались для меня неизвѣстными. Въ своихъ опытахъ для отсчитыванія десятыхъ долей капли я руководствовался слѣдующимъ пріемомъ: приложивъ палецъ къ верхнему отверстію трубки аппарата, я старался удержать выкапываніе жидкости въ тотъ моментъ, когда нижній мениксъ ея находился какъ разъ на границѣ между эллипсоиднымъ расширеніемъ и продолжающеюся отъ него внизъ цилиндрическою трубкой; въ пространствѣ между этой границей и нижней мѣткой — столбъ жидкости изъ чистаго 20% алкоголя давалъ въ моемъ аппаратѣ приблизительно 3 капли Приложивъ кусочекъ чистой. пропускной бумаги къ каплеобразовательной поверхности аппарата въ тотъ моментъ, когда нижній менискъ жидкости удавалось установить на вышеназванной границѣ, я, регулируя пальцемъ давленіе воздуха черезъ верхнее отверстіе трубки аппарата. давалъ возможность медленно выкапывать жидкости и, въ тоже время, старался запечатлѣть въ памяти ту длину столба, какую занимаетъ въ трубкѣ — между эллипсоиднымъ расширеніемъ и нижней мѣткой, капля жидкости. конецъ сформированія которой опредѣлялся звукомъ, при паденіи этой капли въ подставленный стаканчикъ. Высота этого столба, которую путемъ неоднократныхъ опытовъ я могъ удерживать въ памяти, и служила мнѣ мѣркою при отсчитываніи десятыхъ долей капли. Въ однихъ случаяхъ капля сформировывалась какъ разъ въ тотъ моментъ, когда нижній менискъ жидкости стоялъ на уровнѣ нижней мѣтки, что давало основаніе принять каплю, какъ цѣлое

число. Въ другихъ случаяхъ столбъ жидкости, дающій послѣднюю каплю, нижней мѣткою дѣлился на двѣ равныя части, лежащія по обѣимъ сторонамъ мѣтки—вверхъ и внизъ отъ нея; въ этихъ случаяхъ отъ послѣдней капли присоединялось къ счету только 0,5 ея. Въ третьихъ, наконецъ, случаяхъ столбъ жидкости, дающій послѣднюю каплю, располагался по ту и другую сторону нижней мѣтки неравномѣрно, распространяясь своей болѣе длинной, или болѣе короткой частію, или ниже мѣтки, или выше, что давало основаніе причислять къ счету ту или иную дробную часть послѣдней капли. Такимъ образомъ въ основаніи моего пріема—для отсчитыванія десятыхъ долей капли въ сталагмометрѣ, лежала та же идея, которою руководился въ этихъ случаяхъ и Зелль.

Второй рядъ опытовъ.

Взято отдестиллированнаго при 78° Ц. виннаго спирта (удѣльнаго вѣса 0.8098) 260 куб. сант., дестиллированной воды—1025 куб. сант. Удѣльный вѣсъ смѣси, по вѣсамъ Вестфаля, при 15° Ц.=0,9762. Пикнометръ : 29219 — 9100 = 20129 : 20613 = 0,9760.

ТАБЛИЦА VIII.

Температура во время опыта.		Амилов. спиртъ.	Число капель.	Поправка на t° по формулѣ $x = \frac{0,1 \cdot n \cdot t - t'}{30}$	Нормальн. скала при 20° Ц.
20° Ц.	20% чист. алког.	—	74. 74,4. 74	— — — —	74,4
22	» » » съ	0,1%	76. 76. 75.8	— 0,506 = 75,5; 75,3	75,5
24	» » » »	0,2	77,8. 77,8. 77,5	— 0,856 = 77; 76,8	77
24	» » » »	0,3	79. 79. 78.8	— 1,052 = 78	78,1
22	» » » »	0,4	80. 80.2. 80	— 0,532 = 70,4	70
24	» » » »	0,5	81,5. 81,5. 81,5	— 1,008 = 80,5	80
23	» » » »	0,6	82. 82. 82	— 0,819 = 81,1	80,7
24	» » » »	0,7	83,3. 83,3. 83,3	— 1,112 = 82,1	81,7
24	» » » »	0,8	84. 84. 84	— 1,120 = 83	83
24	» » » »	0,9	85,5. 85,5. 85,5	— 1,140 = 84,4	84,1
24	» » » »	0,1	86,5. 86,5. 86,5	— 1,153 = 85,3	85,2

Поправка на температуру произведена по формулѣ, составленной мною на основаніи указаній Траубе въ его наставленіи для употребленія аппарата. Буква n въ формулѣ обозначаетъ число капель нормальной скалы аппарата, t'—температуру воздуха во время опыта, t—нормальную температуру, обозначенную на аппаратѣ; число 30

есть число капель, на количество которыхъ нужно вычитать 0,1 при каждомъ градусѣ выше нормальной температуры. Профессоръ Зелль [1]) въ своихъ опытахъ съ провѣркою поправки на температуру въ сталагмометерѣ нашолъ, что на каждый градусъ Цельсія выше нормальной температуры нужно вычитать въ среднемъ выводѣ $^1/_{300}$ капли на каждую полученную каплю, поступая наоборотъ, когда температура воздуха ниже нормальной. Эти результаты вполнѣ совпадаютъ и съ указаніями Траубе. Таблицу, данную Траубе для сталагмометера (100 капель), Зелль также подтверждаетъ.

Въ моихъ опытахъ при температурѣ воздуха высшей, чѣмъ обозначенная на аппаратѣ, поправка на темнературу не дала чиселъ, вездѣ вполнѣ точно совпадающихъ съ нормальною скалою того аппарата, съ которымъ я работалъ. Это обстоятельство зависѣло отъ слѣдующихъ причинъ: а) мелкихъ дробныхъ чиселъ, получавшихся при вычисленіяхъ, б) трудности отсчитыванія десятыхъ долей капли съ безошибочной точностію, в) конструкціи самаго аппарата, градуированнаго только на 74,4 капли вмѣсто 100 капель, вслѣдствіе чего амплитуда между количествомъ капель, даваемыхъ чистымъ 20% алкоголемъ и тѣмъ же алкоголемъ съ послѣдовательнымъ увеличеніемъ на 0,1% амиловаго спирта, въ моемъ аппаратѣ являлась значительно меньшею, чѣмъ въ аппаратахъ съ емкостію въ 100 капель, что въ свою очередь не могло не отозваться на точности числа отсчитываемыхъ капель.

Третій рядъ опытовъ.

Взято отдестиллированнаго при 78° Ц. виннаго спирта (уд. вѣса 0,8098) 415 куб. сант., дестиллированной воды 950 куб. сант. Уд. вѣсъ смѣси, по Вестфалю, при 15° Ц.=0,9656. Пикнометръ: 29,002 — 9,100 = 19,902 : 20,613 = 0,9656.

ТАБЛИЦА IX.

Температура воздуха 19 — 20° Ц.

Чист. 30% алкоголь				далъ число кап.	86	86	86
»	съ 0,1% амил. спир.			»	87	87	87
»	» 0,2	»		»	88	88	88

[1]) Sell. l. c.

Чист. 30% алк. съ	0,3	амил. спир.	далъ	89	89	89
» »	0,4	»	»	90	90	90
» »	0,5	»	»	91	91	91
» »	0,6	»	»	92	92	92
» »	0,7	»	»	93	93	93
» »	0,8	»	»	94	94	94
» »	0,9	»	»	95	95	95
» »	1%	»	»	96	96	96

Четвертый рядъ опытовъ.

Взято отдестиллированнаго при 78° Ц. виннаго спирта (уд. вѣса 0,8089) 215 к. сант., дестиллированной воды—400 куб. сант. Уд. вѣсъ смѣси, по Вестфалю, при 15° Ц.=0,9520. Пикнометръ: 28,727 9,100 = 19,627 : 20,613 = 0,952, т. е. 40%.

ТАБЛИЦА X.

Температура воздуха 19 — 20° Ц.

Чист. 40% алкоголь		далъ число кап.	95	95	95
»	съ 0,1% амил. спир.	»	95	95
» »	0,2	»	»	95,5	95,5
» »	0,4	»	»	97	97
» »	0,5	»	»	97	97
» »	0,7	»	»	98	98
» »	1%	»	»	99	99

Если мы сравнимъ по этимъ таблицамъ число капель, данныхъ испытанными алкогольными растворами, въ ихъ чистомъ видѣ и съ примѣсью 1% амиловаго спирта, то получимъ слѣдующую таблицу, выражающую чувствительность сталагмометера къ амиловому спирту въ зависимости отъ концентраціи испытуемой спиртовой смѣси:

					Число кап.	Разность
20% чист. алкоголь	даетъ	74,4	кап. съ	1% ам. сп.	85	11 кап.
30 »		86	»	»	96	10 »
40 »		95	»	»	99	4 »

Слѣдовательно чѣмъ слабѣе алкогольная смѣсь по содержанію въ

ней этиловаго спирта, тѣмъ она лучше для опредѣленія количества сивушнаго масла сталагмометеромъ.

Чувствительность этого же аппарата къ спиртамъ пропиловому и бутиловому въ 20% алкоголѣ видна изъ слѣдующей сравнительной таблицы:

20% чист. алкоголь	съ	1% амилов.	спир.	даетъ	85 кап.
»	»	2,5 изобутилов.	»		86 »
»	»	5,6 пропилов.	»		86 »
»	»	10 этиловаго (30% алк.)			86 »

Слѣдовательно въ этомъ отношеніи сталагмометеръ вполнѣ сходенъ съ капилляриметеромъ.

Что касается вліянія альдигида, то 20% алкоголь, по прибавленіи альдигида до 1% включительно и при t^0 воздуха въ 20° Ц., давалъ въ сталагмометерѣ то же число капель, что и чистый алькоголь той же концентраціи. Въ капилляриметерѣ опредѣленнаго вліянія на высоту капиллярнаго столба со стороны альдигида подмѣтить не удалось.

Въ моихъ опытахъ получились результаты, дающіе мнѣ основаніе заключить о точности сталагмометрическаго метода для количественнаго опредѣленія примѣсей амиловаго спирта въ 20% алкоголѣ, въ количествѣ отъ 0,1% до 1% включительно. Усовершенствованія профессора Зелля въ отсчитываніи дробныхъ частей капли существенно улучшаютъ точность сталагмометера при опредѣленіяхъ сивушнаго масла въ водкахъ. Принимая во вниманіе эти условія, а также меньшую возможность для ломкости и порчи аппарата и его вдвое меньшую стоимость, сравнительно съ капилляриметеромъ, для практическихъ цѣлей нужно предпочесть сталагмометеръ капилляриметру.

Опыты для сравнительнаго опредѣленія степени точности методовъ Траубе и Резе въ примѣненіи ихъ къ опредѣленію сивушнаго масла въ водкахъ 40% крѣпости.

Для этой цѣли изъ отдестиллированнаго при 78° Ц. 97% спирта и дестиллированной воды я приготовилъ алкоголь 40% крѣпости. Отсюда брались порціи по 100 к. с. и въ каждую изъ нихъ вливалось то или другое опредѣленное количество амиловаго алкоголя. Послѣ этого

порціи разводились дестиллированной водою: одна до 20%, другая— до 30% крѣпости и въ такомъ видѣ подвергались испытанію, имѣвшимися въ моемъ распоряженіи аппаратами. Опыты эти произведены мною въ два пріема: при первомъ пріемѣ производились одновременныя параллельныя испытанія сталагмометера, капилляриметера и аппарата Резе съ дѣленіями на $^1/_5$ к. с.; при второмъ пріемѣ— такія же параллельныя испытанія аппаратовъ Герцфельда, Штутцера и Рейтмера.

Опытъ 1-й.

20% алк. = 100 к. с. 40% алког. + 0,1 к. с. амил. спирта + 102 к. с. дестил. воды = 200 куб. сант.

Содержаніе амиловаго спирта въ 100 к. с. этой порціи:

$$x = \frac{01,\ .\ 100}{200} = 0,05\%$$

Сталагмометеръ	Капилляриметеръ
Темпер. воздуха 19° Ц.	Темпер. воздуха 19° Ц.
Число капель=74,5 74,5	Высота столба=51,4 51,2
соотвѣтствуетъ	51,2 соотвѣтствуетъ
0% амиловаго спирта.	0% амиловаго спирта.

30% = 100 к. с. 40% алк. + 0,1 к. с. амил. спир. + 33 к. с. дестил. воды = 131 к. с.

Содержаніе амиловаго спирта въ 100 к. с. этой порціи.

$$x = \frac{0,1\ .\ 100}{131} = 0,0763\%$$

Сталагмометеръ	Капилляриметеръ
Температура воздуха 19° Ц.	Температура воздуха 19° Ц.
Число капель: 86, 86, 86.	Выс. столба: 44.5. 44,5. 44,5

соотвѣтствуютъ:

0% амил. спир.	0% амил. спир.

Аппаратъ Резе съ дѣленіями на $^1/_5$ к. с.		Апп. Герцфельда съ дѣлен. на $^1/_{10}$ к. с.
Высота хлороформнаго слоя:		
21,6	21,65	21,76
соотвѣтствуютъ колич. амилов. спирта:		
0.1%	0,075%	0.0796%

Изъ опыта этого оказывается: разведеніе водою 100 куб. сант. 40% алкоголя, содержавшихъ въ себѣ 0,1% амиловаго спирта, до концентраціи 20% и 30%—понизило содержаніе этой примѣси въ первомъ случаѣ до 0,05%, а во второмъ—до 0,0763%. Величины эти не могли быть открыты тѣми аппаратами Траубе, которые находились въ моемъ распоряженіи, ибо содержавшій 0,05% амиловаго спирта 20% алкоголь въ сталагмометерѣ и капилляриметерѣ далъ тѣже показанія, какъ и чистый 20% алкоголь. Несовершенства въ отсчитываніи десятыхъ долей капли, конструкція нашего сталагмометера, градуированнаго только на 74,4 капли, что уменьшаетъ отношеніе между количествомъ капель чистаго 20% алкоголя и того же алкоголя съ 0,1% амиловаго спирта и, наконецъ, большая чувствительность капилляриметера къ побочнымъ вліяніямъ, составляли причину того, что въ 100 куб. с. 20% алкоголя примѣсь амиловаго спирта, въ количествѣ 0,05%, не могла быть обнаружена мною при посредствѣ сталагмометера и капилляриметера. Въ 30% алкоголѣ содержаніе амиловаго спирта равное 0,0763% хотя и болѣе 0,05%, но также не было обнаружено аппаратами Траубе. Если припомнить, что чѣмъ сильнѣе концентрація спирта, тѣмъ она менѣе благопріятна для открытія въ ней примѣсей сивушнаго масла сталагмометрическимъ и капилляриметрическимъ методами, то явленіе это не покажется страннымъ.

Что же касается метода Резе, то аппараты, данные для этого метода, дали слѣдующія показанія:

Аппаратъ Резе съ дѣленіями на $^1/_5$ куб. сант.: высота хлор. сл. = 21,6 к. с., что соотвѣтств. 0,1% амил. спир. Отсюда 0,1 0,0763 = 0,0237% составл. погрѣшность аппарата.

Аппаратъ Резе съ дѣленіями на $^1/_{10}$ куб. сант.: высота хлор. сл. = 21,65 к. с., что соотв. 0,075% амил. сп. Отсюда 0,0763—0,075 = 0,0013%—ошибка аппарата.

Аппаратъ Герцфельда: высота хл. сл = 21,75 к. с., что соотв. 0,0796% амил. сп. Отсюда 0,0796—0,0763 = 0,0033 — ошибка аппарата.

Такимъ образомъ, аппараты Герцфельда, Штутцера и Рейтмера, при опредѣленіи сивушнаго масла въ водкѣ 40%, содержавшей 0,1% этой примѣси, по разведеніи этой водки до 30% крѣпости,

дѣлали ошибку въ предѣлахъ десятитысячныхъ долей амиловаго спирта.

Опытъ 2-й.

20% алк. = 100 к. с 40% алк. + 0,2 к. с. амил. сп. + 103 к. с. дест. вод. = 200 к. с.

Содержаніе амиловаго спирта въ 100 куб. с. этой порціи:

$$x = \frac{0,2 \cdot 100}{200} = 1,0\%$$

Сталагмометеръ	Капилляриметеръ
Температура воздуха 18° Ц.	Температура воздуха 18° Ц.
Число капель: 75, 75, 75 или (послѣ попр. на t-ру) 75,5. 75,5	Высот. столба: 50.5; 50.3; 50,3;

соотвѣтствуютъ:

0,1% амилов. спирта.	0,1% амилов. спирта.

30% алк. = 100 куб. с. 40% алк. + 0,2 к. с. ам. сп. + 34 к. с. дист. вод. = 132 к. с.

Содержаніе амилов. спирта въ 100 к. с. этой порціи:

$$x = \frac{0,2 \cdot 100}{132} = 0,152\%$$

Сталагмометеръ	Капилляриметеръ
Темп. воздуха 18° Ц.	Темп. воздуха 18° Ц.
Число кап.: 87. 87. 87	Выс. ст.: 44. 44. 43,8

соотвѣтсвуютъ:

0,1% ам. спир.	0,1% ам. спир.

Аппаратъ Резе съ дѣлен. на 1/5 куб. с		Апп. Герцфельда съ дѣлен. на 1/10 к. с.
Высоты хлороформнаго слоя:		
21,7	21,75	21,87

соотвѣтствуютъ:

0,2% ам. сп.	0,1428% ам. сп.	0,1525% ам. сп.

Такимъ образомъ, въ этомъ опытѣ аппаратъ Резе съ дѣленіями на 1/5 далъ погрѣшность, соотвѣтствующую 0.038% амилов. спирта; аппараты Траубе въ 30% концентраціи также дали погрѣшность = 0,038% амил. спирта; въ тоже время въ 20% алкоголѣ эти аппараты дали точныя показанія; аппаратъ Штутцера и Рейтмера далъ

погрѣшность = 0,0092: аппаратъ Герцфельда далъ вполнѣ точное показаніе.

Опытъ 3-й.

20% алк. = 100 к. с. 40% алк. + 0.3 к. с. ам. сп. + 104 к. с. дест. вод. = 202 к. с.

Содержаніе амилов. спир. въ 100 к. с. этой порціи:

$$x = \frac{0,3 \cdot 100}{202} = 0.148\%$$

Сталагмометеръ	Капилляриметеръ
Температура воздуха 18° Ц.	Температура воздуха 18° Ц.
Число кап.: 76. 76. 76	Выс. ст.: 50. 50. 50
(послѣ попр. на t-ру) 76,5. 76,5	

соотвѣтствуютъ:

0,161% ам. спир.	0.133% ам. спир.

30% алк. ≡ 100 к. с. 40% алк. + 0,3 к. с. ам. сп. + 35 к. с. дист. воды = 131 к. с.

Содержаніе амил. спирта въ 100 к. с. этой порціи:

$$x = \frac{0,3 \times 100}{131} = 0.239\%$$

Сталагмометеръ	Капилляриметеръ
Температура воздуха 19° Ц.	Температура воздуха 19° Ц.
Число кап.: 88. 88. 88.	Выс. ст.: 43. 43. 43

соотвѣтствуютъ:

0.2% амил. спир.	0.2% амил. спир.

Аппаратъ Резе		Апп. Герцфельда
съ дѣлен. на 1/5 к. с.	съ дѣлен. на 1/10 к. с.	
Высоты хлороформнаго слоя:		
21.8	21.9	22

соотвѣтствуютъ:

0,225% амил. спир.	0,240% амил. спир.	0.238% амил. спир

И въ этомъ опытѣ болѣе грубыя ошибки дали: аппараты Траубе въ 30% алкоголѣ и аппаратъ Резе съ дѣленіями на 1/5 куб. сант. Самыми же точными снова оказались аппараты Штутцера и Рейтмера и Герцфельда.

Выводы.

Произведенныя мною изслѣдованія надъ методами, предложенными Траубе и Резе, для количественнаго опредѣленія сивушнаго масла въ водкахъ, даютъ мнѣ основаніе сдѣлать слѣдующіе выводы:

1. Методъ Резе для количественнаго опредѣленія сивушнаго масла въ водкахъ по своей точности долженъ быть признанъ лучшимъ, сравнительно съ методами Траубе.

2. Аппараты Резе съ дѣленіями на $^1/_5$ к. с. не могутъ быть рекомендованы для вышеупомянутой цѣли, по той неясности при отсчитываніи хлороформнаго слоя, вслѣдствіе которой 30% алкоголь съ тѣмъ или другимъ опредѣленнымъ содержаніемъ амиловаго спирта даетъ уклоненія отъ цифръ скалы, данной Штутцеромъ и Рейтмеромъ и подтвержденной Зеллемъ—въ предѣлахъ около 0,1 к. с., или погрѣшность въ количествѣ амиловаго спирта отъ 0,014% до 0,038%, какъ это установлено опытами съ этимъ аппаратомъ.

3. Аппаратъ Штутцера и Рейтмера и въ особенности Герцфельда по той ясности для отсчитыванія высоты хлороформнаго слоя, а отсюда и точности опредѣленія количествъ сивушнаго масла, какія даны въ этихъ аппаратахъ дѣленіями трубокъ на $^1/_{10}$ и $^1/_{20}$ к. с., должны быть признаны лучшею модификаціею метода Резе. По своимъ меньшимъ размѣрамъ и портативности, чѣмъ аппаратъ Штутцера и Рейтмера, аппаратъ Герцфельда представляется болѣе удобнымъ для манипуляцій при количественныхъ опредѣленіяхъ сивушнаго масла въ испытуемыхъ пробахъ водокъ.

4. Аппаратъ моей модификаціи съ дѣленіями трубки на $^1/_{50}$ куб. сант. даетъ возможность производить отсчитываніе хлороформнаго слоя до 0,01 к. с. съ безошибочною точностію.

5. Въ виду неодинаковости высоты хлороформнаго слоя, которая получается въ аппаратахъ метода Резе, вслѣдствіе свойствъ хлороформа и діаметра трубокъ—для каждаго аппарата, а также и хлороформа, съ помощью которыхъ имѣется въ виду произвести количественное опредѣленіе сивушнаго масла въ водкахъ, должна быть предварительно опредѣлена та высота хлороформнаго слоя, которая получается при данныхъ аппаратѣ и хлороформѣ отъ чистаго 30%

алкоголя. Высота эта и будетъ служить базисомъ для вычисленіи количествъ сивушнаго масла въ испытуемыхъ водкахъ, принимая во вниманіе, что каждая 0,1% сивушнаго масла въ 30% алкоголѣ при 15° Ц. производитъ расширеніе хлороформнаго слоя = 0,15 к. сант.

6. Сѣрная кислота уд. вѣса 1,286, прибавляемая въ аппараты метода Резе, въ количествѣ 1 к с., производя быстрое осѣданіе хлороформа въ нижнюю часть аппарата, значительно сокращаетъ время производства опыта для количественнаго опредѣленія сивушнаго масла въ испытуемой пробѣ. Въ тоже время сѣрная кислота оказываетъ вліяніе и на точность результатовъ, способствуя полному осѣданію хлороформа.

7. Разведеніе 40% водки до 20% концентраціи, понижая при этомъ процентное содержаніе амиловаго спирта на величину вдвое меньшую, при посредствѣ тѣхъ аппаратовъ Траубе, которые находились въ моемъ распоряженіи, не давало мнѣ возможности обнаружить присутствіе амиловаго спирта въ тѣхъ случаяхъ, когда 40% водка содержала эту примѣсь въ количествѣ 0,1%. Опредѣленіе же дѣлалось вполнѣ возможнымъ и точнымъ при содержаніяхъ амиловаго спирта въ 40% водкахъ въ количествѣ 0,2% и болѣе.

8. При практическомъ употребленіи сталагмометрическаго метода долженъ быть употребляемъ аппаратъ съ объемомъ для чистаго 20% алкоголя = 100 каплямъ, ибо отношеніе между количествомъ капель, даваемыхъ въ такомъ аппаратѣ чистымъ 20% алкоголемъ и тѣмъ же алкоголемъ при послѣдовательномъ увеличеніи въ немъ сивушнаго масла на 0,1% — значительно больше, чѣмъ въ аппаратахъ, градуированныхъ, напримѣръ, на 74,4 капли для чистаго 20% алкоголя. Этимъ условіемъ дается возможность опредѣленія сивушнаго масла въ водкахъ съ большею точностію.

9. 30% алкогольная смѣсь для количественнаго опредѣленія сивушнаго масла способами сталагмометрическимъ и капилляриметрическимъ не можетъ быть рекомендована, вслѣдствіе тѣхъ значительныхъ погрѣшностей, которыя получились при примѣненіи этой смѣси къ опредѣленію амиловаго спирта сталагмометеромъ и капилляриметеромъ.

10. Для капилляриметрическаго метода, какъ и для метода Резе, при количественныхъ опредѣленіяхъ сивушнаго масла въ водкахъ,

долженъ быть предварительно опредѣленъ базисъ, т. е. та высота капиллярнаго столба, которую дастъ во взятомъ капилляриметерѣ при нормальной для него температурѣ, чистый 20% алкоголь. Базисомъ этимъ и нужно руководиться при опредѣленіяхъ сивушнаго масла въ испытуемыхъ водкахъ 20% крѣпости, слѣдуя въ этомъ указаніямъ профессора Зелля, т. е. что опусканіе капиллярнаго столба на каждый миллиметръ ниже этого базиса будетъ соотвѣтствовать 0.1% сивушнаго масла.

11. При опредѣленіяхъ сивушнаго масла сталагмометеромъ можно руководиться базисомъ, выгравированнымъ на этомъ аппаратѣ для чистаго 20% алкоголя, не тратя время на опредѣленіе этого базиса при чемъ, повторяю, гораздо лучше пользоваться аппаратомъ съ объемомъ для чистаго 20% алкоголя въ 100 капель.

12. При всѣхъ методахъ количественнаго опредѣленія сивушнаго масла, основанныхъ на физическихъ свойствахъ спиртовъ, входящихъ въ составъ этой примѣси, должно обращать особенное вниманіе на температуру окружающей среды и точность концентраціи испытуемаго спиртоваго раствора,—какъ условій болѣе прочихъ вліяющихъ на точность получаемыхъ при этихъ методахъ результатовъ.

Анализы по методамъ Траубе и Резе водокъ, продаваемыхъ въ С.-Петербургѣ.

Всѣхъ пробъ, произведенныхъ мною по этимъ методамъ надъ водками, продаваемыми въ С.-Петербургѣ, было 30. Изъ нихъ: 4 анализа водокъ московскихъ заводовъ, 1 — нижегородскаго завода, 1 — гдовскаго, 1 — нарвскаго и прочіе 23 принадлежали заводамъ петербургскимъ. Водки эти я пріобрѣталъ въ ренсковыхъ погребахъ и питейныхъ домахъ, въ различныхъ пунктахъ Петербурга.

Самые анализы производились такъ: опредѣливъ вѣсами Вестфаля при 15° Ц., удѣльный вѣсъ испытуемой водки и, отсюда, процентное содержаніе въ ней алкоголя, реакціею Жориссена я испытывалъ водку на присутствіе въ ней фурфурола. Реакція эта, весьма чувствительная, состоитъ въ слѣдующемъ: наливаютъ въ пробирку 10 куб. сант. чистой спиртовой смѣси, напр. 30% концентраціи, впускаютъ сюда же маленькую каплю фурфурола, затѣмъ 10 капель бѣлаго анилиноваго масла и, наконецъ, 3—4 капли соляной кислоты. Смѣсь въ пробиркѣ встряхивается 3—4 раза, послѣ чего вся проба окрашивается въ интенсивный розовый цвѣтъ. Какъ чистая спиртовая смѣсь, такъ и съ содержаніемъ въ ней спиртовъ пропиловаго, бутиловаго и амиловаго, никакой окраски при этой реакціи не даетъ, какъ въ томъ убѣдили меня неоднократные опыты, съ этими смѣсями произведенные. Всѣ водки, которыя я бралъ для анализовъ и испытывалъ этой реакціей, также не оказались содержащими фурфурола, т. е. такой примѣси, которая производитъ нѣкоторое расширеніе хлороформнаго слоя въ аппаратахъ Резе. Далѣе испытуемую водку въ колбѣ съ открытымъ горломъ я нагрѣвалъ до 60° Ц., чтобы удалить альдегидъ—другое постороннее тѣло, вліяющее на расширеніе

хлороформа; вмѣстѣ съ альдегидомъ удалялись и другія вещества, имѣющія точку кипѣнія въ предѣлахъ до 60° Ц. Что же касается жирныхъ кислотъ, экстрактивныхъ и сахаристыхъ веществъ, эфирныхъ маслъ, кожистыхъ и другихъ взвѣшенныхъ частичекъ, то въ обыкновенныхъ русскихъ водкахъ, какъ состоящихъ только изъ воды и алкоголя, этихъ веществъ или вовсе не имѣется или они встрѣчаются въ настолько ничтожныхъ количествахъ, что дѣлаются безвредными при анализахъ по методамъ Траубе и Резе. Въ водкахъ, продаваемыхъ въ С.-Петербургѣ не оказалось также и альдегида, ибо расширеніе хлороформнаго слоя было совершенно одинаково какъ при пробахъ изъ водокъ, нагрѣтыхъ до 60° Ц., такъ и не подогрѣваемыхъ вовсе. Основываясь на всемъ этомъ, я не находилъ надобности въ предварительной дестилляціи водокъ, тѣмъ болѣе, что спирты, входящіе въ составъ сивушнаго масла, имѣя высшую точку кипѣнія, чѣмъ этиловый спиртъ, могли частію задерживаться въ остаткѣ.

Чтобы показать самое производство опредѣленія сивушнаго масла по методамъ Траубе и Резе въ изслѣдованныхъ мною водкахъ, привожу здѣсь нѣсколько примѣровъ этого производства. Самые же результаты анализовъ сгруппированы мною въ нижеслѣдующихъ трехъ таблицахъ, изъ коихъ въ первой—сгруппированы результаты, полученные при одновременномъ испытаніи на сивушное масло однихъ и тѣхъ же водокъ сталагмометеромъ, капилляриметеромъ и аппаратомъ Резе съ дѣленіями на $^1/_5$ к. с., такъ какъ въ то время въ моемъ распоряженіи еще не было аппаратовъ Штутцера и Рейтмера и Герцфельда. Во второй таблицѣ сгруппированы результаты пробъ, произведенныхъ совмѣстно аппаратами Герцфельда, Штутцера и Рейтмера Въ третьей таблицѣ помѣщены три пробы, произведенныя аппаратомъ Герцфельда совмѣстно съ аппаратомъ моей модификаціи.

Примѣры анализовъ.

Примѣръ первый.

Таблица 1-я. Водка № 2. Цѣна $^1/_2$ бутылки 20 коп. Уд. в., по Вестфалю, при 15° Ц. = 0,9115, т. е. нѣсколько болѣе 40%.

Реакція на фурфуролъ отрицательная; водка нагрѣта до 60° Ц.; по охлажденіи до 15° Ц., изъ нея сдѣланы двѣ порціи: 1-я — 20% крѣпости, другая—30%.

Порція 20% крѣпости. Взято водки 100 к. с., дестиллированной воды 106 к. с.; всей смѣси получилось 201 к. с.; уд. вѣсъ ея, по Вестфалю, при 15° Ц.=0,9762, т. е. 20%. Испытанная сталагмометеромъ и капилляриметеромъ эта 20% смѣсь показала:

Сталагмометеръ при температурѣ воздуха 19° Ц. далъ 74,6, 74,6, 74,6 капель. Послѣ поправки на температуру, по формулѣ $x = \frac{0,1 \cdot 74,4}{30} = 0,248$, получимъ 74,6—0,248 = 74,35, или. круглымъ числомъ 74,4, что соотвѣтствуетъ 0% сивушнаго масла.

Капилляриметеръ при температурѣ воздуха 19° Ц. показалъ высоту столба 51, 51, 51. При поправкѣ на температуру, т. е. прибавляя на градусъ 0,19 мм., получимъ 51,19, т. е. 0% сивушнаго масла.

Порція 30% крѣпости изъ той же водки. Взято 100 к. с. водки, 37 к. с. дестиллированной воды; всей смѣси получилось 132 к. с. Уд. вѣсъ ея, по Вестфалю, при 15° Ц.=0,9656, т. е. 30%. 100 к. с. этой смѣси были испытаны аппаратомъ Резе съ дѣленіями на $^1/_5$ к. с., при чемъ при 15° получилась высота хлороформнаго столба=21,6 к. с., соотвѣтствующая 0,1% сивушнаго масла. Если въ 100 к. с. получилось 0,1% сивушнаго масла, то во всемъ количествѣ этой смѣси (132 к. с.) сивушнаго масла будетъ x. Отсюда: $x = \frac{0,1 \cdot 132}{100} = 0,132\%$, т. е. количество сивушнаго масла во всей взятой для пробы смѣси въ процентномъ содержаніи.

Мы знаемъ изъ предъидущихъ опытовъ, что при опытахъ съ 0,1% амиловаго спирта нашъ аппаратъ даетъ погрѣшность на 0,0237%, которыя должны быть вычтены изъ вышеназванной величины. Слѣдовательно, въ испытуемой водкѣ сивушнаго масла будетъ:

$$0,132\% - 0,0237\% = 0,1083\%.$$

Въ порціи 20% крѣпости количество это, какъ видно изъ предъидущаго испытанія, аппаратами Траубе не могло быть обнаружено

Примѣръ 2-й.

Таблица 1-я. Водка № 6. Косушка — 14 коп. Уд. вѣсъ, по Вестфалю, при 15° Ц. = 0,9580, т. е. 36%. Реакція на фурфуролъ отрицательная. Водка была нагрѣта до 60° Ц.; по охлажденіи до 15° Ц. сдѣланы двѣ порціи—20% и 30% крѣпости.

Порція 20% крѣпости. Взято 100 куб. сант. водки, 80 к. с. дестиллированной воды; всей смѣси получилось 177 к. с., удѣльн. вѣсъ ея, по Вестфалю, 0,9762, т. е. 20%. Смѣсь эта въ сталагмометерѣ и капиллярометерѣ показала:

Сталагмометеръ при температурѣ воздуха 18° Ц. далъ капель 75, 75, 75. Послѣ поправки на температуру, по формулѣ $x = \frac{0,1 \cdot 74,4}{30} 0,248.2 = 0,596$, получимъ $75 + 0,596 =$ (круглымъ числомъ) 75,6, что соотвѣтствуетъ 0,1%. Если въ 177 куб. с. нашей пробы оказалось 0,1% сивушнаго масла, то въ 100 к. с. этой же пробы будетъ x. Отсюда: $x = \frac{0,1 \cdot 74,4}{100} = 0,177\%$ сивушнаго масла въ изслѣдованной нами водкѣ.

Капиллярометеръ при температурѣ воздуха 18° Ц. далъ высоту столба 50,3; 50,3; 50,3: что соотвѣтствуетъ 0,1% сивушнаго масла. Путемъ тѣхъ же вычисленій и здѣсь получимъ: 0,177% сивушнаго масла.

30% порція изъ той же водки. Взято водки 100 к. сант., дестиллированной воды 20 к. с.; всей смѣси получилось 116 к. с.; уд. вѣсъ ея, по Вестфалю. при 15° Ц.=0.9656 т. е. 30%. Испытанная аппаратомъ Резе съ дѣленіями на $^1/_5$ к. с., смѣсь эта въ количествѣ 100 к. с. дала высоту хлороформнаго столба=21,7 к. с., что соотвѣтствуетъ 0,2% сивушнаго масла. Если въ 100 к. с. сивушнаго масла содержится 0,2%, то въ 116 к. с. будетъ x. Отсюда: $x = \frac{116 \cdot 0,2}{100} = 0,232\%$.

Изъ предъидущихъ опытовъ мы знаемъ, что аппаратъ Резе при опытѣ съ 0,2% амиловаго спирта дѣлалъ погрѣшность на 0,038%, которыя надо вычесть изъ вышенайденной величины. Слѣдовательно, 0,232—0,038=0,194%, что и будетъ выражать собою количество

сивушнаго масла въ испытуемой водкѣ. Сравнивая число съ найденнымъ аппаратами Траубе получимъ: 0,194 — 0,177 = 0,017% — разность въ показаніяхъ тѣхъ и другаго аппарата.

Примѣръ 3-й.

Таблица 2-я. Водка № 1. Цѣна ½ бутылки 20 к. Уд. вѣсъ. по Вестфалю, при 15° Ц. = 0,9533 т. е. 39%. Реакція на фурфуролъ отрицательная; водка была нагрѣта до 60° Ц. и, по охлажденіи ея до 15° Ц., были изъ нея сдѣланы двѣ порціи 30% крѣпости, изъ коихъ каждая дала смѣси 128 к с. уд. в. 0,9656 Одна изъ порцій была испытана аппаратомъ Герцфельда, другая аппаратомъ Штутцера и Рейтмера.

Аппаратъ Герцфельда далъ высоту хлороформа = 21,8 к. с., что соотв. 0,1% сив. масла въ 100 к. с. Отсюда: $x = \frac{128 \cdot 0,1}{100} = 0,128\%$ сив. масла въ изслѣдованной водкѣ.

Аппаратъ Штутцера и Рейтмера далъ выс. хлороформа = 21,7 к. с., что соотвѣтствуетъ 0,1% сивушн. масл. въ 100 к. с. Отсюда: $x = \frac{128 \cdot 0,1}{100} = 0,128\%$ сивушнаго масла въ водкѣ.

Примѣръ 4-й.

Таблица 2-я. Водка № 11. ½ бут. 20 к. Уд. вѣсъ, по Вестфалю, при 15° Ц. = 0,9520 т. е. 40%. Реакція на фурфуролъ отрицательная. Водка была нагрѣта до 60° Ц.

Изъ водки сдѣланы двѣ порціи 30% крѣпости, изъ коихъ каждая дала смѣси 130 к. с. уд. вѣса 0,9656.

Аппаратъ Герцфельда далъ высоту хлороформ. столба = 21,85 к. с., что соотв. 0,1063% сив. масла въ 100 к. с. смѣси. Отсюда: $x = \frac{0,1063 \cdot 130}{100} = 0,1381\%$ сивушн. масла въ водкѣ.

Аппаратъ Штутцера и Рейтмера далъ выс. хлороформ. столба = 21,7 к. с., что соотвѣт. 0,1% сив. масла въ 100 к. с. смѣси. Отсюда: $x = \frac{130 \cdot 0,1}{100} = 0,130\%$ сивушнаго масла въ водкѣ.

ТАБЛИЦА I.

Совмѣстное опредѣленіе по методамъ Траубе и Резе количества сивушнаго масла въ водкахъ, продаваемыхъ въ С.-Петербургѣ.

№№ по порядку.	% алкоголя.	Содерж. сив. масла въ % по сталагмометру.	Содерж. сив. масла въ % по капиллярометру.	Содерж. сив. масла въ % по методу Резе.	Цѣна.	Заводы.
1	40	0	0	0	1/2 б. 20 к.	Штриттера въ Спб.
2	41	0	0	0,1083	» 20 »	Бекмана »
3	40	0	0	0,1043	» 17 »	Бекмана »
4	40	0	0	0,1043	» 17 »	Тоже »
5	40	0	0	0,1043	» 17 »	Келлера »
6	36	0,177	0,177	0,194	» 14 »	Фокрота »
7	39	0	0	0,1023	» 17 »	Петрова »
8	37	0,181	0,181	0,202	» 17 »	Неймана въ Гдов. уѣзд.
(вто	ричная	проба этой	водки безъ	нагрѣв. до	60° Ц. да	ла тѣ же результаты)
9	39	0,190	0,190	0,218	» 17 к.	Цвѣтаева въ Нарвѣ.
(вто	ричная	проба этой	водки безъ	нагрѣв. до	60° Ц. да	ла тѣ же результаты).

ТАБЛИЦА II.

Совмѣстное опредѣленіе количества сивушнаго масла въ водкахъ, продаваемыхъ въ С.-Петербургѣ, аппаратами Герцфельда, Штутцера и Рейтмера.

№№ по порядку.	% алкоголя.	Содержаніе сивушнаго масла въ % по апп. Герцфельда.	Содержаніе сивушнаго масла въ % по апп. Штутцера и Рейтмера.	Цѣна.	Заводы.
1	39	0,128	0,128	1/2 б. 17 к.	Бекмана въ Спб.
2	39	0,043	0	» 20 »	Штриттера въ Спб. отъ
3	39	0,043	0	» 17 »	Денкера и Комп.
4	40	0	0	» 20 »	Поповой въ Москвѣ.
5	40	0,128	0,128	» 17 »	Петрова въ Спб.
6	38	0,123	0,123	» 17 »	Іона » »
7	40	0	0	» 30 »	Кошелева въ Москвѣ.
8	40	0	0	» 35 »	Протопопова »
9	41	0	0	» 28 »	Смирнова »
10	38	0,223	0,223	» 17 »	Облова въ Спб.
11	40	0,1381	0,130	» 20 »	Натуса » »
12	39	0,129	0,129	» 20 »	» » »
13	40	0,131	0,131	1 бут. 40 »	Ланге » »
14	40	0,131	0,131	1/2 б. 20 »	Іона » »
15	40	0	0	» 30 »	Келлера » »
16	40	0	0	» 20 »	» » »
17	40	0,0242	0	» 30 »	Штриттера отъ Шитта.
18	39	0,127	0,127	» 17 »	Бекмана въ Спб.

ТАБЛИЦА III.

Совмѣстное опредѣленіе количества сивушнаго масла въ водкахъ, продаваемыхъ въ С.-Петербургѣ, аппаратами Герцфельда и моей модификаціи.

№№ по порядку.	% алкоголя.	Содерж. сивушнаго масла въ % по апп. Герцфельда.	Содерж. сивушнаго масла въ % по апп. моей модификаціи.	Цѣна	ЗАВОДЫ.
1	40	0	0	½ б. 30 к.	Долгова въ Нижн.-Новг.
2	39	0,128	0,128	» » 17 »	Фокрота въ Спб.
3	40	0,130	0,130	1 б. 40 »	Лавге » »
4	45	0	0	» 1р. 30 »	съ Кавк. изъ вин. выж.
5	45	0	0	» 1р. 30 »	» тутов. ягодъ.

Примѣчаніе: Изъ четырехъ пробъ водокъ московскихъ заводовъ, продаваемыхъ въ С.-Петербургѣ, — всѣ оказались свободными отъ сивушнаго масла. Не оказалась этой примѣси вовсе также и въ пробѣ нижегородскаго завода.

Въ слѣдующихъ таблицахъ представлены результаты изслѣдованій на сивушное масло въ германскихъ водкахъ. Изслѣдованія эти были произведены Штутцеромъ и Рейтмеромъ и Зеллемъ также по методамъ Траубе и Резе.

ТАБЛИЦА IV

Изслѣдованіе водокъ на содержаніе сивушнаго масла по методамъ Резе и капилляриметрическому [1]) Штутцера и Рейтмера.

№№ по порядку.	Сод. сив. масла въ % по методу Резе.	Сод. сив. масла въ % по капилляримет.	№№ по порядку.	Сод. сив. мас. въ % по методу Резе.	Сод. сив. мас. въ % по капилляримет.	№№ по порядку.	Сод. сив. мас. въ % по методу Резе.	Сод. сив. мас. въ % по капилляримет.
1	0,0	0,03	13	0,06	0,11	25	0,0	0,08
2	0,10	0,08	14	0,10	0,10	26	0,0	0,04
3	0,20	0,16	15	0,40	0,38	27	0,0	0,04
4	0,30	0,19	16	0,0	0,10	28	0,0	0,04
5	0,14	0,16	17	0,0	0,0	29	0,0	0,0
6	0,0	0,0	18	0,0	0,0	30	0,10	0,20
7	0,05	0,21	19	0,0	0,0	31	0,14	0,24
8	0 05	0,15	20	0,10	0,24	32	0,04	0,08
9	0,06	0,03	21	0,10	0,12	33	0,16	0,16
10	0,10	0,14	22	0,70	0,90	34	0,02	0,08
11	0,06	0,03	23	0,10	0,20	35	0,12	0,10
12	0,06	0,06	24	0,80	0,82			

Авторы этихъ изслѣдованій отдаютъ предпочтеніе методу Резе.

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie. 1887.

ТАБЛИЦА V.

Изслѣдованіе водокъ на сивушное масло по методу Герцфельда, произведенное Зеллемъ [1]).

№№ по порядку.	Цѣна литра въ пфеннигахъ.	% содержаніе алкоголя.	% содержаніе сивушнаго масла.	№№ по порядку.	Цѣна литра въ пфеннигахъ.	% содержаніе алкоголя.	% содержаніе сивушнаго масла	№№ по порядку.	Цѣна литра въ пфеннигахъ.	% содержаніе алкоголя.	% содержаніе сивушнаго масла.
1	—	21,58	0,0	41	50	34,43	0,1218	81	—	36,76	0,21
2	25	22,546	0,0734	42	45	34,47	0,0	82	72	36,79	0,12
3	30	22,85	0,0602	43	—	34,57	0,173	83	44	36,79	0,1988
4	—	23,65	0,1507	44	40	34,69	0,16	84	50	36,81	0,1711
5	—	23,656	0,123	45	—	34,893	0,0772	85	50	36,83	0,03
6	25	24,14	0,0872	46	—	34,916	0,1901	86	40	36,83	0,071
7	—	25,05	0,2217	47	55	34,92	0,13	87	50	36,893	0,0898
8	30	25,61	0,0423	48	—	34,93	0,018	88	48	36,96	0,018
9	40	26,58	0,04	49	60	35,075	0,077	89	36	36,97	0,0
10	30	27,27	0,0965	50	80	35,103	0,0706	90	40	36,98	0,1066
11	35	27,31	0,07	51	37	35,16	0,09	91	80	37,00	0,0
12	40	28,07	0,04	52	40	35,26	0,036	92	46	37,06	0,0
13	30	28,11	0,1398	53	—	35,294	0,1644	93	—	37,08	0,13
14	25	28,19	0,0	54	80	35,30	0,119	94	—	37,08	0,06
15	35	28,22	0,03	55	64	35,34	0,042	95	—	37,20	0,0495
16	35	28,22	0,13	56	60	35,51	0,0	96	28	37,27	0,19
17	45	28,32	0,0825	57	40	35,55	0,1691	97	48	37,29	0,148
18	35	28,36	0,10	58	50	35,66	0,12	98	40	37,43	0,1925
19	30	28,73	0,0145	59	32	35,69	0,064	99	—	37,59	0,2204
20	35	29,04	0,08	60	—	35,77	0,258	100	60	37,60	0,0
21	80	29,11	0	61	50	35,77	0,0831	101	26	37,60	0,213
22	40	29,13	0,04	62	50	35.81	0,0	102	—	37,68	0,0
23	40	29,63	0,057	63	25	35,89	0,068	103	40	37,71	0,07094
24	48	31.34	0,069	64	40	35,89	0,2859	104	40	37,79	0,13
25	35	31,74	0.21	65	66²/₃	35.99	0,015	105	30	37,815	0,0334
26	25	31,768	0,1194	66	40	36 08	0,06	106	80	37,816	0,059
27	40	32,205	0,0503	67	—	36,15	0,129	107	80	37,82	0,21774
28	30	33,82	0,023	68	—	36,155	0,0	108	40	37,86	0,091
29	30	33,00	0,087	69	90	36,20	0,060	109	35	38,06	0,2174
30	—	33,10	0.0	70	—	36,25	0,121	110	50	38,22	0,0255
31	40	33,105	0,0512	71	—	36,26	0,235	111	40	38,29	0,042
32	30	33,125	0,063	72	—	36,32	0,111	112	50	38,42	0,0595
33	—	33,182	0.0513	73	50	36,33	0,1045	113	—	38,45	0,154
34	30	33,26	0,173	74	30	36,45	0,1532	114	40	38,45	0,0681
35	27	33,85	0,12	75	50	36,60	0,0367	115	—	38,50	0,161
36	53¹/₃	33,91	0.0199	76	40	36,61	0,0	116	35	38.512	0,1705
37	45	34,09	0,123	77	80	36,62	0,1702	117	48	38,60	0,14
38	—	34·166	0,1142	78	—	36,63	0,035	118	80	38,60	0,1206
39	50	34,18	0,189	79	30	36,694	0,0655	119	40	38,62	0,0
40	50	34,38	0,171	80	—	36.70	0,070	120	48	38,62	0,0086

[1]) *Sell.* Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte. Vierter Band. 1888.

№№ по порядку.	Цѣна литра въ пфеннигахъ.	% содержаніе алкоголя.	% содержаніе сивушнаго масла.	№№ по порядку.	Цѣна литра въ пфеннигахъ.	% содержаніе алкоголя.	% содержаніе сивушнаго масла.	№№ по порядку.	Цѣна литра въ пфеннигахъ.	% содержаніе алкоголя.	% содержаніе сивушнаго масла.
121	—	38,62	0,0854	170	93¹/₃	41,345	0,02574	219	40	44,49	0,010
122	30	38,85	0,1509	171	—	41,35	0,188	220	—	44,57	0,096
123	100	38,86	0,175	172	60	41,39	0,053	221	40	44,61	0,07
124	80	38,87	0,169	173	25	41,52	0,2064	222	52	44,62	0,01
125	—	38,88	0,105	174	—	41,58	0,018	223	80	44,81	0,0995
126	50	38,89	0.08	175	60	41,62	0,0	224	30	44,956	0,0599
127	40	38,984	0,1208	176	—	41,63	0,0	225	37	45,23	0,243
128	—	39,04	0,0	177	40	41,70	0,2034	226	96	45,28	0,05
129	25	39,22	0,2433	178	60	41,74	0,038	227	60	45,36	0.210
130	40	39,27	0,074	179	—	41,91	0,2228	228	60	45,55	0,058
131	—	39,40	0,221	180	—	41,95	0,195	229	—	45,65	0,001
132	—	39,46	0,131	181	—	42,01	0,0554	230	—	45,66	0,207
133	—	39,53	0,0	182	40	42,01	0,0	231	—	45,76	0,3098
134	50	39,54	0,0	183	40	42,02	0,07	232	80	45,83	0,46
135	30	39,59	0,1446	184	—	42,06	0,11	233	66²/₃	46,04	0,0
136	25	39,645	0,0307	185	30	42,23	0,0	234	66²/₃	46,10	0,0
137	50	39,68	0,0527	186	80	42,34	0,22	235	50	46,16	0,0593
138	50	39,722	0,2535	187	50	42,34	0,2727	236	30	46,17	0,1949
139	40	39,74	0,04	188	—	42,37	0,04	237	73¹/₃	46,34	0,178
140	50	39,77	0,2377	189	—	42.37	0,1932	238	80	46,36	0,0311
141	—	39,81	0,0795	190	50	42,40	0,1692	239	—	46,39	0,0
142	40	39,89	0,015	191	—	42,456	0,1933	240	66²/₃	46,45	0,048
143	46²/₃	39.89	0,0267	192	—	42,53	0,06	241	42	46,49	0,152
144	40	40,016	0,1685	193	40	42,65	0,189	242	30	46,495	0,0103
145	—	40.06	0,185	194	—	42,70	0,240	242	30	46,635	0.1966
146	48	40,13	0,1853	195	40	42,73	0,014	244	80	46.64	0,19
147	37	40,14	0,03	196	40	42,97	0,0666	245	—	46,80	0.016
148	80	40,164	0,1186	197	40	43,046	0,2338	246	—	46,83	0,0
149	50	40,24	0,236	198	40	43,135	0,2485	247	73¹/₃	46,88	0,198
150	40	40,435	0,1525	199	40	43,17	0,1915	248	—	46,91	0,0
151	—	40,50	0,197	200	40	43.23	0,04	249	30	46,916	0,1978
152	50	40,60	0,19	201	—	43.24	0,288	250	50	47,135	0,0413
153	40	40,60	0,11	202	40	43,26	0,06	251	73¹/₃	47,44	0.067
154	32	40,60	0.0989	203	33¹/₃	43.41	0,048	252	66²/₃	47,53	0,177
155	—	40,62	0,037	204	—	43,46	0,0	253	—	47,73	0,2387
156	40	40,684	0,1188	205	45	43,46	0,0	254	50	47,885	0,085
157	40	40,74	0,224	206	—	43,49	0,362	255	40	49,35	0,2199
158	25	40,745	0,1443	207	40	43,59	0,042	256	—	49,405	0,5896
159	45	40,87	0,0	208	40	43,63	0,0	257	130	51,72	0.36
160	60	40,88	0,026	209	—	43,69	0,0098	258	—	53,76	0,2033
161	60	40,94	0,2721	210	—	43,79	0,02	259	—	53,93	0,5115
162	—	41,00	0,0046	211	40	43.894	0,1265	260	—	56.09	0,2123
163	—	41,05	0,1911	212	40	43,965	0.0397	261	—	57,40	0.30714
164	—	41,11	0,0	213	—	44.30	0,03	262	—	59.61	0.4387
165	40	41,14	0,1191	214	—	44,33	0,1082	263	—	60,116	0,228
166	—	41,16	0,04	215	60	44.34	0,01	264	—	69,48	0,31095
167	—	41,26	0,1924	216	30	44,35	0,1869	265	40	77,68	0,2441
168	93¹/₃	41,28	0,1277	217	—	44,416	0,0788				
169	40	41,32	0,11	218	38	44.45	0,0				

Изъ вышеприведенныхъ таблицъ, выражающихъ результаты изслѣдованій на сивушное масло водокъ, какъ германскихъ, такъ и продаваемыхъ у насъ въ Петербургѣ, оказывается:

Водки, продаваемыя въ С.-Петербургѣ, по моимъ изслѣдованіямъ.

Изъ 30 пробъ продажной водки оказалось:

8	свободныхъ отъ сивушнаго масла		=26,6%	
3	содержали сивушное масло до	0,043%	=10%	62,9%
5	» » »	0,1%	=16,6%	
10	» » »	0,1381%	=33%	
1	» » около	0,2%	= 3,3%	
3	» » болѣе	0,2%	=10%	

Германскія водки по Штутцеру и Рейтмеру.

Изъ 35 пробъ водки оказалось:

11	свободныхъ отъ сивушнаго масла		=31,43%	
7	содержали сивушное масло до	0,05%	=20%	62,86%
11	» отъ 0,05% »	0,1%	= 31,43%	
4	» » 0,1% »	0,15%	=11,43%	
1	» » »	0,7%	= 2,86%	
1	» » »	0,8%	= 2,86%	

Германскія водки по Зеллю.

Изъ 265 пробъ водки оказалось:

33	свободныхъ отъ сивушнаго масла		=12,53%	
51	содержали сивуши. масло до	0,05%	=19,4%	72,65%
55	» отъ 0,05% до	0,1%	=20,75%	
37	» » 0,01% »	0,15%	=14%	
56	» » 0,15% »	0,2%	=18,86	
24	» » 0,2% »	0,25%	= 9%	
6	» » 0,25% »	0,3%	= 2,26%	
9	» » 0,3% »	0,6%	(5816%)	=3,41%

Изъ двухъ таблицъ, выражающихъ собою результаты изслѣдованія германскихъ водокъ,—свободныхъ отъ сивушнаго масла въ среднемъ выводѣ оказывается 21,98%; водокъ, содержавшихъ въ себѣ примѣсь сивушнаго масла въ количествѣ до 0,2%, оказывается 67,77%. Водокъ, продаваемыхъ въ Петербургѣ, свободныхъ отъ сивушнаго масла, по моимъ изслѣдованіямъ, оказалось 26,6% и съ примѣсью сивушнаго масла до 0,2%—62,9%.

Такимъ образомъ продажныя водки Петербурга по количеству и степени загрязненія ихъ сивушнымъ масломъ весьма сходны съ водками германскими. Причина этого заключается въ томъ, что въ С.-Петербургѣ мало въ продажѣ водокъ хлѣбныхъ, такъ какъ преобладающее большинство ихъ выработывается изъ картофельнаго спирта, какъ и въ Германіи.

Заканчивая этотъ трудъ, считаю своею обязанностью выразить мою глубочайшую благодарность приватъ-доценту Александру Ивановичу Судакову за предложенную тему и тѣ совѣты и руководство, какими я пользовался во время своихъ занятій въ завѣдуемой имъ Гигіенической Лабораторіи Николаевскаго Военнаго Госпиталя.

ПРИЛОЖЕНІЕ.

Для опредѣленія примѣсей сивушнаго масла въ спиртѣ разными авторами и въ разное время предложено было нѣсколько способовъ, но всѣ они оказались мало примѣнимыми къ практикѣ или по своей сложности, или по своей неточности, или по причинѣ этихъ обоихъ недостатковъ вмѣстѣ. Провѣркою этихъ способовъ я не занимался, но для интересующихся ими перечисляю эти способы въ этомъ приложеніи.

1. Примѣсь сивушнаго масла въ спиртѣ легко можетъ быть открыта обоняніемъ, но такъ какъ не всѣ одинаково могутъ распознавать этимъ способомъ, то для этой качественной реакціи существуютъ еще особенные пріемы. Извѣстнѣйшіе изъ этихъ пріемовъ основаны: на способности ѣдкаго кали удерживать въ себѣ сивушное масло при нагрѣваніи и на встряхиваніи съ хлороформомъ и эфиромъ.

По первому смѣшиваютъ 50 к. с. изслѣдуемаго спирта съ 3—4 граммами раствора ѣдкаго кали, встряхиваютъ смѣсь, выпариваютъ до $^1/_{10}$ первоначальнаго объёма, такъ что почти выпариваютъ весь спиртъ — и остатокъ насыщаютъ сѣрной кислотою, при чемъ развивается ясный запахъ сивушнаго масла.

По второму пріему разбавляютъ спиртъ равнымъ количествомъ воды, встряхиваютъ съ хлороформомъ и эфиромъ и послѣ выпариванія ихъ развивается также характеристическій запахъ сивушнаго масла.

Кромѣ того, замѣчено (Bouvier), что примѣсь сивушнаго масла, равная 0,5% и 1%, распознается *JK*, который въ такомъ спиртѣ производитъ буроватое окрашиваніе [1]).

---

[1]) Repert. für analyt. Chemie. 1881.

2. Водка или спиртъ, при изслѣдованіи на содержаніе сивушнаго масла, разводится равнымъ количествомъ воды; затѣмъ этой смѣсью смачиваютъ пропускную бумагу, послѣ того въ теченіи получаса выпариваютъ спиртъ и затѣмъ изслѣдуютъ бумагу на запахъ. Прибавка къ смѣси спирта и воды глицерина, въ объемѣ $^1/_{10}$, даетъ возможность лучше изслѣдовать запахъ, который при этомъ дольше держится на бумагѣ.

Если сивушное масло содержится въ спиртѣ только въ минимальныхъ количествахъ, то запахъ необходимо концентрировать, что достигается такимъ образомъ, что бумагу оставляютъ въ смѣси глицерина и воды на 24, 36 и 48 часовъ. Если въ водкѣ находятся эѳирныя масла, отбивающія запахъ, то они должны быть отдестиллированы. Остатокъ послѣ дестилляціи смѣшиваютъ съ такимъ же объемомъ воды, который былъ до дестилляціи, и затѣмъ изслѣдуютъ запахъ (способъ Hager'a) [1]).

3. *Способъ Uffelman'a* [2]). Если къ каплѣ амиловаго спирта въ бѣлой фарфоровой чашечкѣ прибавить 1,5 к. с. концентрированной сѣрной кислоты, то при осторожномъ подогрѣваніи капля окрашивается въ желтозолотистый цвѣтъ. Въ пробирномъ цилиндрѣ этотъ цвѣтъ также появляется, при чемъ при перегрѣваніи цвѣтъ становится красноватожелтымъ. При такой окраскѣ смѣсь надо разбавить водою до слабожелтаго окрашиванія. Въ спектральномъ аппаратѣ появляются между F и G явное поглощеніе нѣсколько ближе къ первому, къ G замѣтно выступаетъ постепенное потемнѣніе. На этомъ Uffelman основываетъ возможность доказательства амиловаго спирта во всякой алкогольной жидкости.

Смѣшиваютъ изслѣдуемую жидкость съ эѳиромъ, сильно встряхиваютъ и прибавляютъ затѣмъ столько воды, сколько нужно для того, чтобы растворенный въ эфирѣ алкоголь вмѣстѣ съ первымъ выдѣлился. Слой эфира сливаютъ, выпариваютъ, обработываютъ каплей сѣрной кислоты и послѣ осторожнаго нагрѣванія и появленія желтаго цвѣта изслѣдуютъ подъ спектроскопомъ. Присутствіе 0,03% сивушнаго масла, по мнѣнію Uffelman'a, можетъ быть распознано.

---

[1]) Pharm. Centralbl. 1881.

[2]) Archir für Hygiene 1884.

Остается только вопросомъ, не вызывается ли замѣченное явленіе какими-либо другими тѣлами, тѣмъ болѣе, что самъ авторъ признается, что въ эфирной вытяжкѣ настоящаго Bordeaux нашелъ то же явленіе.

Для контроля Uffelman рекомендуетъ одну часть эфирнаго остатка смѣшивать въ фарфоровой чашечкѣ съ 2 каплями свѣжеприготовленнаго раствора Methylviolett'a, который посредствомъ 2-хъ капель раствора 1% соляной кислоты дѣлается зеленымъ. Если находится амиловый спиртъ, то, при встряхиваніи, изъ зеленаго раствора онъ извлекаетъ синефіолетовое вещество. Точно также амиловый спиртъ извлекаетъ красное вещество изъ свѣжеприготовленнаго раствора фуксина, который чрезъ 1% растворъ соляной кислоты дѣлается слаболиловымъ.

Важно при этомъ изслѣдованіи имѣть въ виду частое нахожденіе въ большинствѣ спиртныхъ жидкостей фурфурола, который значительно вредитъ вышеизложенному способу. Для контроля слѣдуетъ еще примѣнять реакцію Жорисена, описанную мною выше.

4. *Способъ Отто.* Чтобы опредѣлить сивушное масло въ водкѣ по этому способу, смѣшиваютъ и встряхиваютъ водку съ эфиромъ. Послѣ выпариванія эфира, амиловый спиртъ остается въ остаткѣ и узнается по запаху. Чтобы сдѣлать приблизительное количественное опредѣленіе, то послѣ выпариванія эфира остатокъ окисляютъ сѣрной кислотою и хромокислымъ кали. Получаемая валерьяновая кислота превращается въ баритовую соль и взвѣшивается. Провѣренный по порученію профессора König'a способъ этотъ оказался неточнымъ [1]).

5. Способъ Otto былъ модифицированъ Marquardt'омъ. Для изслѣдованія сивушнаго масла въ водкѣ употребляютъ, по Marquardt'y, 150 грм. водки, разводятъ водою до содержанія 12—15 вѣсовыхъ процентовъ алкоголя и трижды взбалтываютъ съ 50 к. с. чистѣйшаго хлороформа (хлоралъ-хлороформа), каждый разъ около 1/4 часа. Каждый разъ хлороформъ отдѣляютъ раздѣлительной воронкой. Весь собранный такимъ образомъ хлороформъ трижды по 1/4 часа промывается одинаковымъ объемомъ воды. По отмытіи такимъ образомъ спирта отъ хлороформа, послѣдній закупориваютъ въ склянкѣ съ

---

[1]) Repertorium für analyt. Chemie 1881.

растворомъ 5 grm. двуххромокислаго кали въ 30 к. с. воды и 2 grm. JH_2O_4 и нагрѣваютъ при 85° С., при частомъ взбалтываніи въ теченіе 6 часовъ. Затѣмъ отгоняютъ хлороформъ до 20 к. с. остатка въ колбѣ, прибавляютъ въ нее еще 80 к. с. воды, еще отгоняютъ хлороформъ до 5 к. с. Дестиллятъ смѣшиваютъ съ углекислымъ баритомъ и 30 минутъ нагрѣваютъ съ обращеннымъ холодильникомъ. Наконецъ хлороформъ отгоняютъ, жидкость фильтруютъ и выпариваютъ. Остатокъ растворяютъ нѣсколькими каплями воды, добавляютъ до объема 100 к. с. и 50 к. с изъ нихъ титруютъ, опредѣляя хлористый барій. Одна часть барія равна 1,221 части амиловаго алкоголя [1]).

Штутцеръ и Рейтмеръ [2]) находятъ этотъ способъ крайне хлопотливымъ, связаннымъ съ большею потерею времени и, несмотря на все это, вовсе неточнымъ.

6. *Способъ Savalle* [3]). Смѣшиваютъ 10 к. с. сѣрной кислоты уд. вѣса, по Боме, 66° съ 10 к. с. изслѣдуемаго алкоголя, доводятъ до кипѣнія, затѣмъ охлаждаютъ и наблюдаютъ за полученной окраской жидкости. Чистый алкоголь не даетъ никакой окраски, между тѣмъ какъ загрязняющія его примѣси сообщаютъ алкоголю желто-коричневую окраску, которая тѣмъ болѣе будетъ выражена, чѣмъ больше содержится этихъ примѣсей. Для полученія оцѣнки содержанія этихъ примѣсей Savalle устроилъ наборъ изъ десяти стеколъ, различно окрашенныхъ, въ которыхъ измѣненіе нюанса окраски отъ одного стекла до другого соотвѣтствуетъ повышенію въ содержаніи загрязняющихъ примѣсей 1 часть на 1000 частей. Такой наборъ Savalle назвалъ «діафонометромъ». Слѣдовательно, если окраска изслѣдуемаго спирта соотвѣтствуетъ 5° діафонометра, то это указываетъ на содержаніе загрязняющихъ примѣсей, въ количествѣ 5 на 1000. Этотъ способъ давно уже примѣняется въ Швеціи оффиціально при изслѣдованіи продажныхъ водокъ.

[1]) Доброславинъ. Гигіена 1882.

[2]) Repert. für analyt. Chemie. 1885.

[3]) Annales d'Hygiène publique et de medecine légale. Juillet 1888.

ПОЛОЖЕНІЯ.

1. Способъ Резе для количественнаго опредѣленія сивушнаго масла въ водкахъ, въ модификаціи Герцфельда, является въ настоящее время однимъ изъ наиболѣе удобныхъ, легкихъ, скорыхъ и вмѣстѣ съ тѣмъ точныхъ способовъ этого рода.

2. Способы Траубе по своей скорости и легкости заслуживаютъ полнаго вниманія спеціалистовъ. Усовершенствованіе въ отсчитываніи десятыхъ долей капли въ сталагмометерѣ и причины невѣрности показаній капилляриметера, указанныя профессоромъ Зеллемъ, существенно улучшаютъ и точность этихъ аппаратовъ.

3. Водки петербургскихъ заводовъ по количеству и степени ихъ загрязненія сивушнымъ масломъ совершенно сходны съ германскими водками. Причина этого явленія заключается въ томъ, что какъ тѣ, такъ и другія производятся изъ одного и того же продукта—картофельнаго спирта. Имѣющіяся въ продажѣ въ Петербургѣ водки московскихъ заводовъ вполнѣ свободны отъ примѣси сивушнаго масла.

4. Амиловый спиртъ, по большинству изслѣдователей, составляетъ сильный ядъ и наивреднѣйшую примѣсь въ водкахъ.

5. Борьба съ пьянствомъ въ Россіи должна вестись на тѣхъ же началахъ, которыя положены въ основаніе системъ

(Готенборгская система), давшихъ въ примѣненіи ихъ къ практикѣ весьма успѣшные результаты, а именно: а) сосредоточеніи торговли спиртными напитками въ рукахъ болѣе нравственнаго элемента, чѣмъ тотъ, который ведетъ эту торговлю въ средѣ нашего народа; б) замѣнѣ водки другимъ напиткомъ, по цѣнѣ доступнымъ народу, здоровымъ и въ то же время съ малымъ содержаніемъ алкоголя; в) строгомъ надзорѣ за отсутствіемъ въ водкахъ сивушнаго масла.

6. Хлороформъ, пріобрѣтаемый у петербургскихъ дрогистовъ, содержитъ значительное количество постороннихъ примѣсей, которыя не могутъ оставаться безъ вліянія на качества этого столь цѣннаго въ хирургической практикѣ средства. Вслѣдствіе этого хлороформъ, пріобрѣтаемый для цѣлей врачебныхъ, непремѣнно долженъ подвергаться дестилляціи рефракціоннымъ способомъ.

7. Успѣшное леченіе больныхъ во всѣхъ лечебныхъ заведеніяхъ въ высшей степени зависитъ отъ правильнаго и достаточнаго питанія больныхъ, а потому примѣненная въ послѣднее время организація нашихъ военно-лечебныхъ заведеній, въ которыхъ приходится довольствовать больныхъ на ограниченный посуточный отпускъ, рѣзко отражается на успѣхахъ леченія ихъ.

Curriculum vitae.

Лекарь Василій Ивановичъ Воскресенскій, уроженецъ Яросл. губ., сынъ священника, вѣроисп. правосл., родился въ 1848 году. По окончаніи средне-образовательнаго курса въ Ярославской духовной семинаріи, выдержалъ экзаменъ для поступленія въ Императорскую Медико-Хирургическую Академію, въ которую и былъ принятъ въ 1868 году. Окончилъ здѣсь курсъ съ званіемъ лекаря въ 1873 году. Въ 1874 году опредѣленъ на службу въ Хасавъ-Юртовскій военный госпиталь младшимъ ординаторомъ. Въ 1875 году назначенъ младшимъ врачемъ 163-го пѣхотнаго Лепкоранскаго полка. Въ 1876 году прикомандированъ къ Новороссійскому военному полугоспиталю, обращенному на время войны 1877—78 годовъ въ Крымскій военный госпиталь, при которомъ исполнялъ обязанности ординатора. Въ 1879 году назначенъ старшимъ врачемъ въ лазаретъ Нахичеванской мѣстной команды, обращенный въ 1884 году въ Нахичеванскій мѣстный лазаретъ; въ должности старшаго врача этого лазарета состоитъ въ настоящее время.

Имѣетъ орденъ Св. Станислава 3-й степени и темно-бронзовую медаль за войну 1877—1878 года. Въ 1887 году прикомандированъ къ Императорской Военно-Медицинской Академіи въ числѣ врачей для усовершенствованія. Экзаменъ на степень доктора медицины выдержалъ въ теченіе 1888 года.

ОПЕЧАТКИ.

СТРАН.	СТРОКА.	*Напечатано:*	*Слѣдуетъ читать:*
8	30 сверху	и картофеля	изъ картофеля
16	11 »	эфиро уксусной	эфира уксусной
20	29 »	разновѣсокъ	разновѣсовъ
26	20 »	большомъ	бо̀льшемъ
39	10 »	этотъ оказывается	оказывается
45	2 »	увеличеніе	изображеніе
48	32 »	$=9{,}1\%$	$=0{,}1\%$
51	15 »	было	были
65	табл. VIII		
	графы 5 и 6	70,4. 70.	79,4. 79,0
67	13 сверху	$=0{,}952$,	0,9521,